Académie des sciences (France). Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences. 1961.

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

GAUTHIER-VILLARS & Cie,
ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES
Paris. — Quai des Grands-Augustins, 55.

158920-61

Imprimé en France.

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES,

PUBLIÉS,

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835,

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS,

AVEC LE CONCOURS
DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE.

TOME DEUX CENT CINQUANTE-DEUXIÈME.

DEUXIÈME PARTIE : MARS-AVRIL 1961.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS & Cie, ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE
Quai des Grands-Augustins, 55.

1961

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 6 MARS 1961.

PRÉSIDENCE DE M. Louis HACKSPILL.

CORRESPONDANCE, OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

L'Académie reçoit les lettres de candidatures

— de MM. **Jean Orcel** et **Camille Arambourg**, à la place vacante dans la section de Géologie par la mort de M. *Paul Fallot*;

— de M. **André Lallemand**, à la place vacante, dans la section d'Astronomie, par la mort de M. *Jules Baillaud*;

— de M. **Henri Mondor**, à la place vacante, dans la section de Médecine et Chirurgie, par la mort de M. *Louis Bazy*.

L'**Institute of the Aerospace Sciences** annonce qu'un Symposium aura lieu le 11 mai 1961 à Washington à l'occasion du 80e anniversaire de la naissance de M. **Théodore de Karman**, Associé étranger. L'Académie est invitée à y prendre part; M. **Hugh L. Dryden**, Correspondant, sera prié de la représenter.

L'Académie est informée des Cérémonies qui auront lieu les 26 et 27 mai 1962, à Lyon, à l'occasion du deuxième centenaire de la fondation de l'**École nationale vétérinaire.**

M. **Pierre Pruvost** offre à l'Académie une *Introduction à la Géologie*, Ouvrage extrait par les soins de la Librairie Larousse, du tome III de l'Encyclopédie Française *Le Ciel et la Terre* paru en 1956.

Il s'agit de la partie de ce tome intitulée : *L'écorce terrestre*, à la rédaction de laquelle ont participé MM. Louis Glangeaud, Pierre Routhier, Professeurs à la Sorbonne, Paul Pellas et lui-même. C'est un exposé des principales informations qu'apporte la Géologie concernant l'histoire de la planète.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Société centrale pour l'équipement du territoire. Centre de recherches et d'expérimentation de génie rural de Tunis. *Détermination des quantités de terre en suspension dans l'eau par la méthode densimétrique.*

2° *Seconde approximation de la perturbation d'amplitude d'un oscillateur quasi linéaire*, par RAYMOND CHALÉAT.

3° *Michael Faraday's education in science*, by L. PEARCE WILLIAMS.

4° ESMAIL FEYLESSOUFI. *Écoulement sous une paroi de palplanches. — Eaux souterraines, Kanats et puits profonds en Iran.*

5° *A search for faint blue stars*. I. *The north galactic Pole*; II. *The Hyades and the south galactic Pole*; III. *Selected areas*; IV. *The Hyades*; V. *The Ursa Major region*; VI. *Selected areas*, by WILLEM J. LUYTEN, EDWIN F. CARPENTER, FREEMAN D. MILLER and CARL K. SEYFERT.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

HISTOIRE DES SCIENCES. — *Sur l'usine de Chaptal aux Ternes.* Note (*) de M. **Georges Kersaint**, présentée par M. Roger Heim.

Dans une précédente étude, je m'étais attaché à situer une manufacture de produits chimiques, fondée par Fourcroy, Vauquelin et Desserres [1]. Il s'agissait d'un établissement à conception artisanale.

Dans ce travail, il sera question d'une entreprise à caractère nettement industriel, du fait qu'elle occupait un terrain d'une superficie d'environ 3 ha, qu'elle avait un budget, en 1816, de près d'un million de francs, et enfin qu'elle occupait 150 ouvriers. Elle fut fondée par Chaptal, en l'an VI.

Dans cette Note, je m'attacherai :

1° à préciser son emplacement;

2° à en faire une description sommaire;

3° à brosser, à grands traits, son historique.

1. *Emplacement.* — Pigeire, dans son excellent livre sur Chaptal, mentionne simplement que l'établissement était situé aux Ternes. Les *Almanachs de Commerce* de l'époque donnent la même indication. La première précision se trouve dans une notice historique de l'Abbé Bellanger, sur les Ternes, parue en 1849 [2].

« Lorsque la plaine des Sablons fut convertie en camp militaire, on établit au milieu des marais, situés dans la rue de Villiers, une vaste poudrière. Quelques années plus tard, cette poudrière fit place aux Établissements de MM. Chaptal et Berthollet.... ».

L'Ouvrage de R. Pique [3] mentionne :

« Aux Ternes, on créa un grand établissement pour la pulvérisation du soufre, la fabrication des machines et des ustensiles servant au raffinage des salpêtres, et à la fabrication des poudres.... ».

Les recherches aux Archives des Établissements classés, de la Guerre, de l'Artillerie et du Génie et des poudres, n'apportèrent aucun complément. Cependant, aux Archives nationales, dans la série A. F. II, 130, 131, des arrêtés du Comité de Salut public donnent de précieuses indications sur l'origine et les buts de la poudrerie mentionnée plus haut. Le problème de l'emplacement fut résolu par l'examen de l'inventaire, après décès, de Jean-Antoine Chaptal (1756-1832), où il est indiqué que les installations des Ternes avaient fait l'objet d'une hypothèque prise par le fils de Chaptal et son épouse, le 5 novembre 1825, au profit de la maison de banque Jacques Laffitte et Cie, comme garantie d'un prêt de 350 000 F.

La minute notariée de l'hypothèque mentionnait, entre autres, que Chaptal avait constitué en dot à son fils, lors du mariage de ce dernier avec Amica-Jeanne-Marie Holstein, le 28 mars 1816, un terrain d'environ 9 arpents, sur lesquels existaient divers bâtiments ayant servi à l'exploitation d'une fabrique de produits chimiques. Ce terrain situé aux « Ternes » près de Paris, avait façade sur le chemin de la Révolte (aujourd'hui boulevard Gouvion-Saint-Cyr), et sur les rues de l'Arcade et de Villiers (actuellement rue Bayen et rue Guersant); qu'une description plus détaillée était faite dans le contrat de mariage indiqué ci-dessus.

Avec ces éléments, il a été possible de retrouver le plan cadastral de 1825 (4), où l'emplacement est bien précisé et qui est reproduit à la (figure 1).

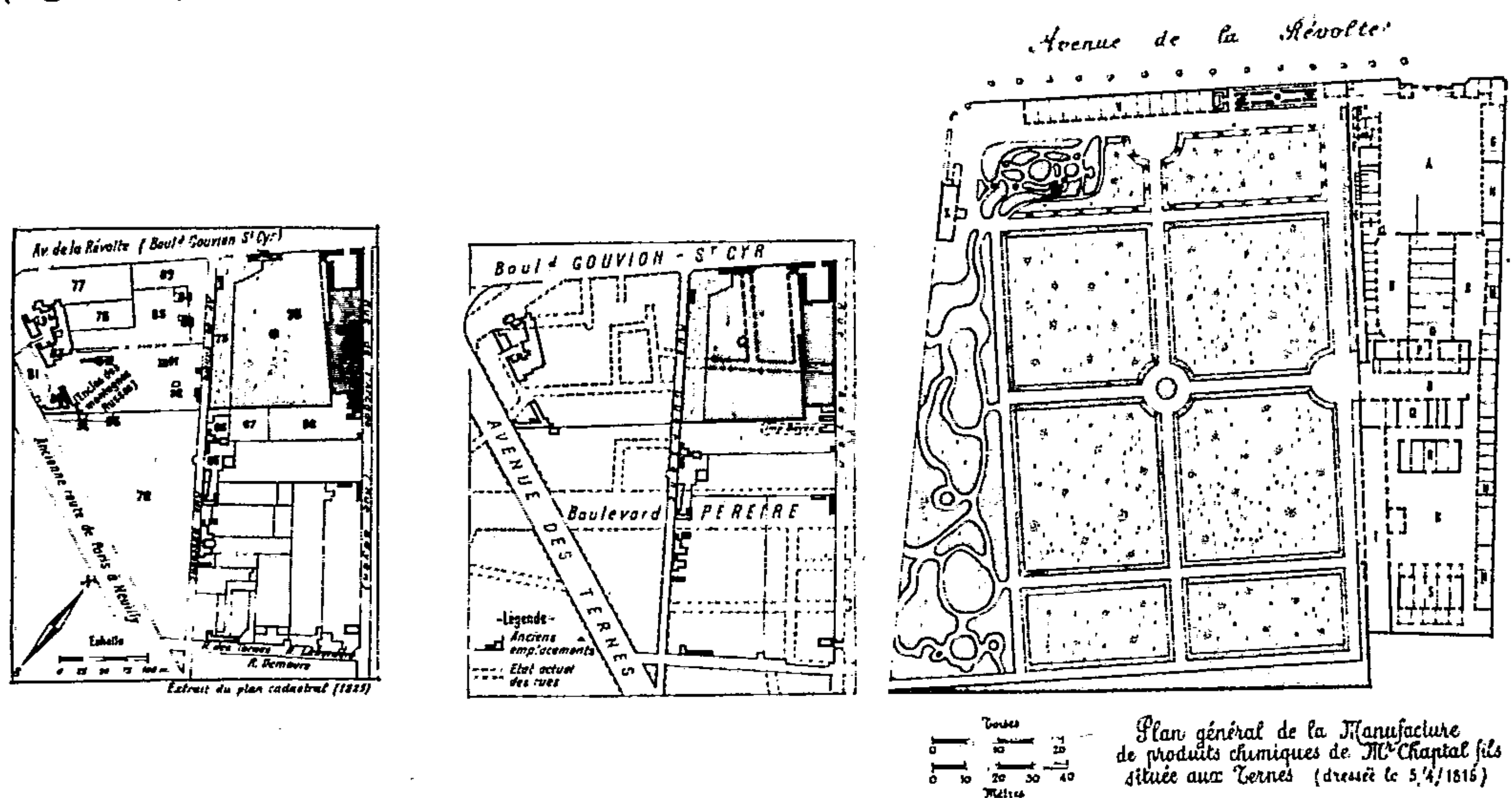


Fig. 1.

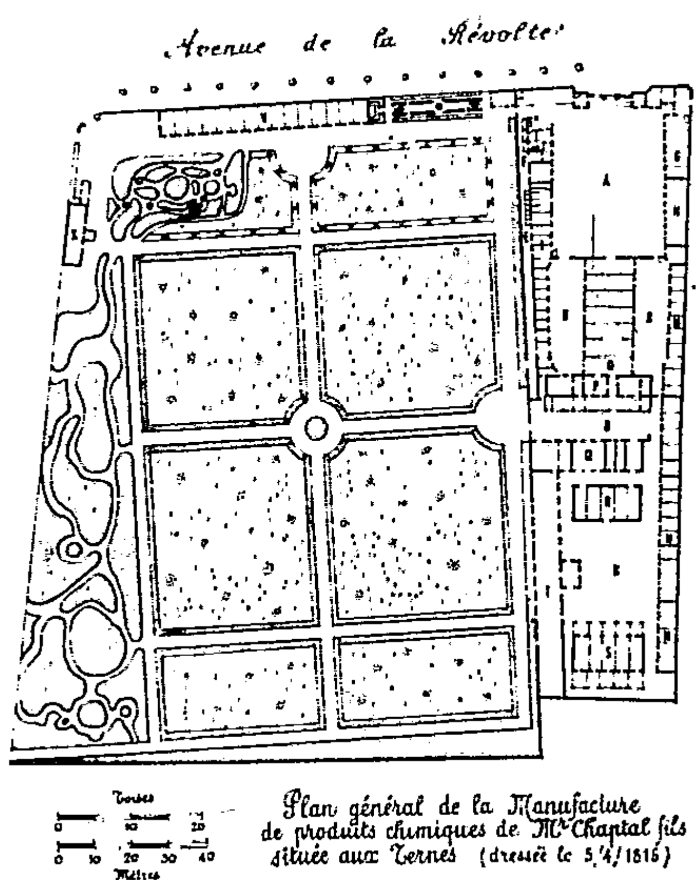


Fig. 2.

2. *Description de l'usine.* — Dans le contrat de mariage du fils de Chaptal, il a été trouvé une description et un plan très détaillés (*fig.* 2). Il y avait un très grand jardin et des bâtiments pour la plupart construits en moellons, avec enduits de plâtre. Ils comprenaient un laboratoire de Chimie (G), différents ateliers et magasins (N, O, Q, V), un atelier pour la fabrication de l'acide sulfurique (R), un long bâtiment (T) où s'élaborait l'alun. Sur les 32 240 m² de superficie totale, il y avait 4 925 m₂ de bâtiments, 3 200 m² de cour, et 24 115 m² de jardins.

3. *Historique.* — Quant à l'origine de la propriété, elle s'établissait ainsi : l'ensemble provenait de deux parcelles acquises par le Gouvernement, l'une le 28 Germinal, an II, à un Sieur de Peyre qui l'avait achetée à Anne Léon, Duc de Montmorency, et à son épouse Françoise, Charlotte de Montmorency-Luxembourg; l'autre le 27 Pluviose, an II, au Sieur Jean Roux-Montclar, Montelaie dans les arrêtés du C. S. P., qui lui-même

l'avait obtenue d'une Société qui préparait des fers antirouille (probablement des fers étamés).

Chaptal avait racheté l'ensemble à l'administration des Domaines le 3 complémentaire, an VI (5). Il aménagea les bâtiments et exploita l'usine sous la raison sociale « Coustou et Cie, Fabrique d'acides minéraux aux Thernes, Neuilly ». Celle-ci fut dissoute le 22 août 1808, et le 26 août 1808, Chaptal faisait bail à son fils et à Berthollet fils de l'usine et de l'hôtel de la rue des Jeuneurs, où se trouvaient les bureaux, pour une annuité de 6 500 F.

L'*Almanach du Commerce* de 1811 mentionne comme raison sociale : Chaptal Fils, 14, rue des Jeuneurs (6).

Le 28 mars 1816, Chaptal fils se marie et reçoit en dot l'usine. Le 1er août 1816, il s'associe avec Jean-Pierre Darcet (7), vérificateur de la monnaie, et Jean-Jacques-Louis Holker, inventeur d'un procédé pour la fabrication de l'acide sulfurique. Les trois associés décidèrent d'adjoindre à leur établissement une usine de produits chimiques sise à la Folie sous Nanterre. La Manufacture obtint une médaille d'or aux expositions de 1819 et de 1823. Mais les crises commerciales et les entreprises trop hasardeuses du fils Chaptal ruinèrent l'établissement (Holker se retira de l'association en mars 1824) ; le fils Chaptal s'exila au Mexique où il mourut le 26 avril 1833. Chaptal, en défendant l'honneur de son fils, perdit toute sa fortune. L'usine des Ternes fut vendue le 28 octobre 1829 et le 16 juillet 1830. La maison Jacques Laffitte et Cie était acheteur de la plus grosse part.

Telle est, brossée à grands traits, l'histoire d'une fabrique qui annonçait la naissance de la grosse industrie en France.

(*) Séance du 27 février 1961.

(1) G. KERSAINT, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 461.

(2) *B. N., L* 5587.

(3) *La poudre noire et le service des poudres*, 1927.

(4) Ouvrage très rare dont un exemplaire se trouve au Bureau du Cadastre, 61, rue Ampère.

(5) Le prix de l'adjudication fut entièrement payé le 19 octobre 1811.

(6) Le fils Berthollet disparaît de l'affaire; il y a lieu de rapprocher ce fait de celui qui est mentionné dans les biographies de Berthollet père, par lequel celui-ci reçut une aide de 100 000 F des mains de l'Empereur pour payer les dettes de son fils.

(7) Membre de l'Institut, petit-fils de Rouelle l'aîné.

(Laboratoire de Chimie appliquée aux corps organisés du Muséum National d'Histoire Naturelle.)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Les calculs duaux dans le calcul des formes différentielles extérieures.* Note (*) de M. **Joseph Weier**, présentée par M. Henri Villat.

Soient V une n-variété riemannienne compacte orientée et L_j l'espace linéaire des champs tensoriels j-contrevariants antisymétriques, brièvement des j-champs, sur V. Pour tout champ t de L_j, on a [*voir* par exemple ([1]) et ([3])] :

$$(\operatorname{div} t)^{\lambda_1\ldots\lambda_{j-1}} = \sum_{\rho} (\operatorname{grad} t)_{\rho}^{\lambda_1\ldots\lambda_{j-1}\rho}.$$

où grad t désigne la dérivée covariante de t. Soient Λ_j le sous-espace linéaire de tous les t avec div $t = 0$, et

$$M_j = \Lambda_j / \operatorname{div} \Lambda_{j+1}.$$

Alors les M_j, $j = 0, 1, \ldots, n$, sont les groupes de divergence de V. Ils sont duaux aux groupes $(n-j)$-dimensionels de formes différentielles extérieures closes, D_{n-j}, sur V. Évidemment, les M_j dépendent de la structure métrique de V tandis que les D_j en sont indépendants. *Voir* aussi ([1]).

1. Une formule pour la divergence, analogue à la formule

$$d(\alpha \wedge \beta) = d\alpha \wedge \beta \pm \alpha \wedge d\beta$$

pour la rotation, n'existe pas. Car s'il existait une telle formule, il lui correspondrait une formule pour le cup-produit de cycles réels. Comme on sait, une telle formule n'existe point.

Cependant il existe une formule de décomposition pour le produit intérieur. A cet effet, soient s un j-champ et t un k-champ sur V avec $j < k$. Alors

$$\operatorname{div}(s.t) = (\operatorname{rot} s).t \pm s.\operatorname{div} t,$$

où rot s désigne la rotation de la j-forme appartenant à s.

2. Soient de nouveau s un j-champ et t un k-champ sur V avec $j < k$, de plus ζ un $(j-k-l)$-cocycle réel sur V. Alors, conséquence immédiate de la première section,

$$\int_{\zeta} s.\operatorname{div} t = 0 \qquad \text{si} \quad \operatorname{rot} s = 0,$$

$$\int_{\zeta} (\operatorname{rot} s).t = 0 \qquad \text{si} \quad \operatorname{div} t = 0,$$

où, étant donné u un $(j-k-l)$-champ sur V avec div $u = 0$, on a, par définition,

$$\int_{\zeta} u = \int_{V} \omega.u$$

pour toute $(j - k - l)$-forme close, ω, correspondant au cocycle ζ en vertu du théorème d'isomorphisme de M. G. de Rham.

Si s est un j-champ sur V et si

$$\int_\zeta s.\mathrm{T}=0$$

pour tout $(k - l)$-champ T sur V avec div T = o et pour tout $(k-j-l)$-cocycle réel ζ sur V, alors rot s = o.

Si t est un k-champ sur V et si

$$\int_\zeta \mathrm{S}.t=0$$

pour tout $(j - l)$-champ S avec rot S = o et tout $(k - j - l)$-cocycle réel ζ sur V, alors div t = o.

3. Soient U, V deux variétés riemanniennes compactes orientées, U à m dimensions et V, comme plus haut, à n dimensions, de plus f une transformation continûment différentiable de U en V, enfin t un champ tensoriel j-contrevariant antisymétrique, un j-champ, sur V avec div t = o. Alors

$$s = \mathrm{dual}\, f^* \,\mathrm{dual}\, t$$

représente un $(m - n + j)$-champ sur U avec div s = o.

Étant données ω, ξ (formes différentielles closes sur V), $f^*\omega$ et $f^*\xi$ sont des formes closes sur U. Soit par exemple $f^*\omega = d\eta$. Alors, c'est un fait bien connu que, à l'aide d'expressions telles que

$$\int_U \eta \wedge f^*\omega, \qquad \int_U f^*\omega \wedge f^*\xi, \qquad \dots,$$

on peut construire un nombre, à peu près infini, d'invariants intégraux de la transformation f. En remplaçant rot $(= d)$ par div, le produit extérieur change, à certains égards, de produit intérieur. Nous voulons expliquer ce changement par un exemple.

Soit $r < n$ et $m = 2n - 2r - 1$, soit c un champ tensoriel sur U satisfaisant

$$s = \mathrm{div}\, c.$$

Si alors f' est une transformation cohomologue à f et si s', c' sont, par rapport à f', de l'espèce de s, c, on a

$$\int_U s.\mathrm{dual}\, c = \int_U s'.\mathrm{dual}\, c'.$$

Comme on le voit sans peine, les champs s et dual c sont de la même dimension, de sorte que s.dual c représente un champ scalaire.

4. Soient V, W des variétés riemanniennes compactes orientées, F une transformation continûment différentiable de V en W et K une décomposition cellulaire différentiable de V, de plus s un champ tensoriel j-contre-

variant antisymétrique, un j-champ, sur V. Alors $F(s)$, plus précisément $F(s)$ par rapport à K, représente un j-champ sur W avec $\operatorname{div} F(s) = F(\operatorname{div} s)$.

Maintenant soit $\operatorname{div} s = 0$ et $f(s) = t = \operatorname{div} \sigma$. Alors l'expression

$$\int_W (\mathrm{rot}).t\sigma$$

est indépendante du choix spécial du champ σ. Si s' est un champ avec $s' - s = \operatorname{div} R$ et si $t' = f(s')$, alors

$$\begin{aligned}\operatorname{div}(\sigma + f(R)) &= \operatorname{div}\sigma + \operatorname{div} f(R) = \operatorname{div}\sigma + f(\operatorname{div} R)\\ &= \operatorname{div}\sigma + f(s - s') = t + f(s) - f(s') = t', \qquad \text{donc} \quad \operatorname{div}(\sigma + f(R)) = t'.\end{aligned}$$

5. Au lieu de dual, div et rot, écrivons dual_1, div_1 et rot_1. Soit R_1 la structure métrique de V-employée ci-dessus. De plus soient R_2 une deuxième structure riemannienne de V et dual_2, div_2, rot_2 les opérateurs dual, div et rot appartenant à R_2.

Pour tout j-champ t sur V, soit

$$\Phi(t) = \mathrm{dual}_2\,\mathrm{dual}_1\, t \qquad \text{et} \qquad \Phi'(t) = \mathrm{dual}_1\,\mathrm{dual}_2\, t.$$

Avec $T = \Phi(t)$, on a maintenant : si $\mathrm{div}_1\, t = 0$, alors $\mathrm{div}_2\, T = 0$. Si $t = \mathrm{div}_1\, s$, alors $T = \pm\, \mathrm{div}_2 \Phi(s)$. Si Λ_{ji} désigne le sous-espace linéaire de tous les j-champs t satisfaisant à $\mathrm{div}_i\, t = 0$, alors Φ fournit un isomorphisme de Λ_{j1} en Λ_{j2} et φ' est aussi un isomorphisme de Λ_{j2} en Λ_{j1}.

(*) Séance du 27 février 1961.

(1) H. Cartan, *Notions d'Algèbre différentielle*, Colloque Bruxelles, 1950, p. 15-27.
(2) C. E. Weatherburn, *Riemannian Geometry*, 4e éd., Cambridge, 1957, p. 65-67.
(3) T. J. Willmore, *Differential Geometry*, Oxford, 1959, p. 275.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur le théorème de Glivenko-Cantelli.* Note de M. **Salah Ahmad**, présentée par M. Maurice Fréchet.

Soit X un élément aléatoire (é. a.) dans R^k, μ la mesure définie sur la σ-algèbre des boréliens de R^k par

$$\mu(e) = P[X \in e].$$

$\{X_n\}$ étant une suite d'é. a. indépendants de même loi que X, désignons par ν_n la mesure aléatoire de la masse unité placée au point X_n et par μ_n la mesure $\sum_{i=1}^{n} \nu_i / n$.

Dans le cas de $k = 1$, il est démontré que $\{\mu_n\}$ converge vers μ presque certainement (p. c.) uniformément sur la classe de tous les intervalles de R.

M. Wolfowitz (1) a démontré pour $k > 1$ que la convergence est uniforme sur la classe de tous les demi-espaces de R^k et M. Fortet (2) a étudié le cas d'un élément aléatoire dans un espace métrique complet séparable.

Dans cette Note quelques résultats concernant ce problème sont exposés.

Définitions. — Soit T un espace localement compact, K (T) l'espace vectoriel, muni de la topologie de la convergence uniforme, des fonctions continues dans T à support compact.

On appelle mesure bornée tout élément du dual topologique M (T), de K (T) et l'on désigne par μ indifféremment la mesure ainsi que son prolongement sur un espace plus grand que K (T).

Mesures aléatoires. — Soit $(\Omega, \mathcal{F}, P)$ un espace de probabilité, $\mathfrak{M}$ la σ-algèbre engendrée par les sous-ensembles

$$\{\mu : \mu(f) < c\}$$

lorsque c parcourt l'ensemble des nombres réels et f l'espace K (T). On appelle mesure aléatoire toute application mesurable de l'espace $(\Omega, \mathcal{F}, P)$ dans $(M, \mathfrak{M})$.

Les propositions suivantes sont démontrées :

I. Proposition. — *Si un filtre borné* F *sur l'espace des mesures aléatoires sur* R^k *converge faiblement presque certainement* (p. c.) *vers une mesure* μ *absolument continue par rapport à la mesure de Lebesgue* L ($\mu \ll L$), *alors il converge uniformément p. c. sur la classe* $\mathcal{C}$ *de tous les ensembles convexes de* R^k.

II. Proposition. — *Soit* $\{\xi_n\}$ *une suite bornée de mesures aléatoires qui converge faiblement p. c. vers une mesure bornée* μ *alors, quel que soit* $\varepsilon > 0$, *il existe un* $A \in \mathcal{F}$ *tel que* $PA < \varepsilon$ *et tel que* $\{\xi_n\}$ *converge faiblement vers* μ *uniformément sur* $CA = \Omega - A$.

Corollaire. — *Soit* $\{\xi_n\}$ *une suite de mesures aléatoires qui converge faiblement p. c. vers* $\mu \ll L$, *alors, quel que soit* $\varepsilon > 0$, *il existe un*

ensemble $A \in \mathcal{F}$ *tel que* $PA < \varepsilon$ *et tel que* $\{\xi_n\}$ *converge uniformément sur* $CA \times \mathcal{C}$.

Application. — Dans le cas de $\xi_n = \mu_n = \sum_{i=1}^{n} \nu_i/n$ on obtient la proposition :

III. PROPOSITION. — ξ_n *converge faiblement p. c. vers* μ.

COROLLAIRE. — *Si* $\mu \ll L$ *alors* $\forall \varepsilon > 0$ *il existe un* $A \in \mathcal{F}$ *tel que* $PA < \varepsilon$ *et tel que* $\{\mu_n\}$ *converge uniformément sur* $CA \times \mathcal{C}$.

Remarques. — I. Dans le cas où $\mu \ll L$, $\mathcal{C}$ peut être remplacée par une classe de sous-ensembles plus large.

II. Ce dernier corollaire reste vrai même dans le cas où μ n'est pas absolument continue par rapport à L.

(1) WOLFOWITZ, *Ann. math. Stat.*, 25, 1954, p. 131.

(2) R. FORTET et E. MOURIER, *Ann. scient. Éc. Norm. Sup.*, 70, 1953, p. 206.

RECHERCHE OPÉRATIONNELLE. — *Une méthode de résolution de programmes quadratiques en nombres entiers sous des liaisons linéaires et pour des fonctions objectives strictement convexes.* Note (*) de MM. **Hans P. Künzi** et **Werner Oettli** (1), présentée par M. Paul Montel.

Outre la programmation linéaire (2), d'autres problèmes plus difficiles ont récemment retenu l'attention : on connaît depuis peu des méthodes de résolution adéquates également pour la programmation quadratique (3) et pour la programmation linéaire en nombres entiers (4) (bien que sous certaines hypothèses restrictives). En revanche, on ne dispose pas encore d'algorithmes satisfaisants pour la programmation quadratique en nombres entiers. La présente Note a pour objet de fournir quelques indications sur un tel algorithme; un exposé détaillé est en préparation.

Dans le cas d'un programme quadratique en nombres entiers, soumis à des restrictions linéaires, on demande de rendre minimale l'expression

(1) $$Q(x) = p'x + x'Cx$$

sous les liaisons

(a) $$Ax \leqq b;$$

(b) Les n composantes du vecteur cherché $x' = (x_1, x_2, \ldots, x_n)$ doivent être des nombres entiers;

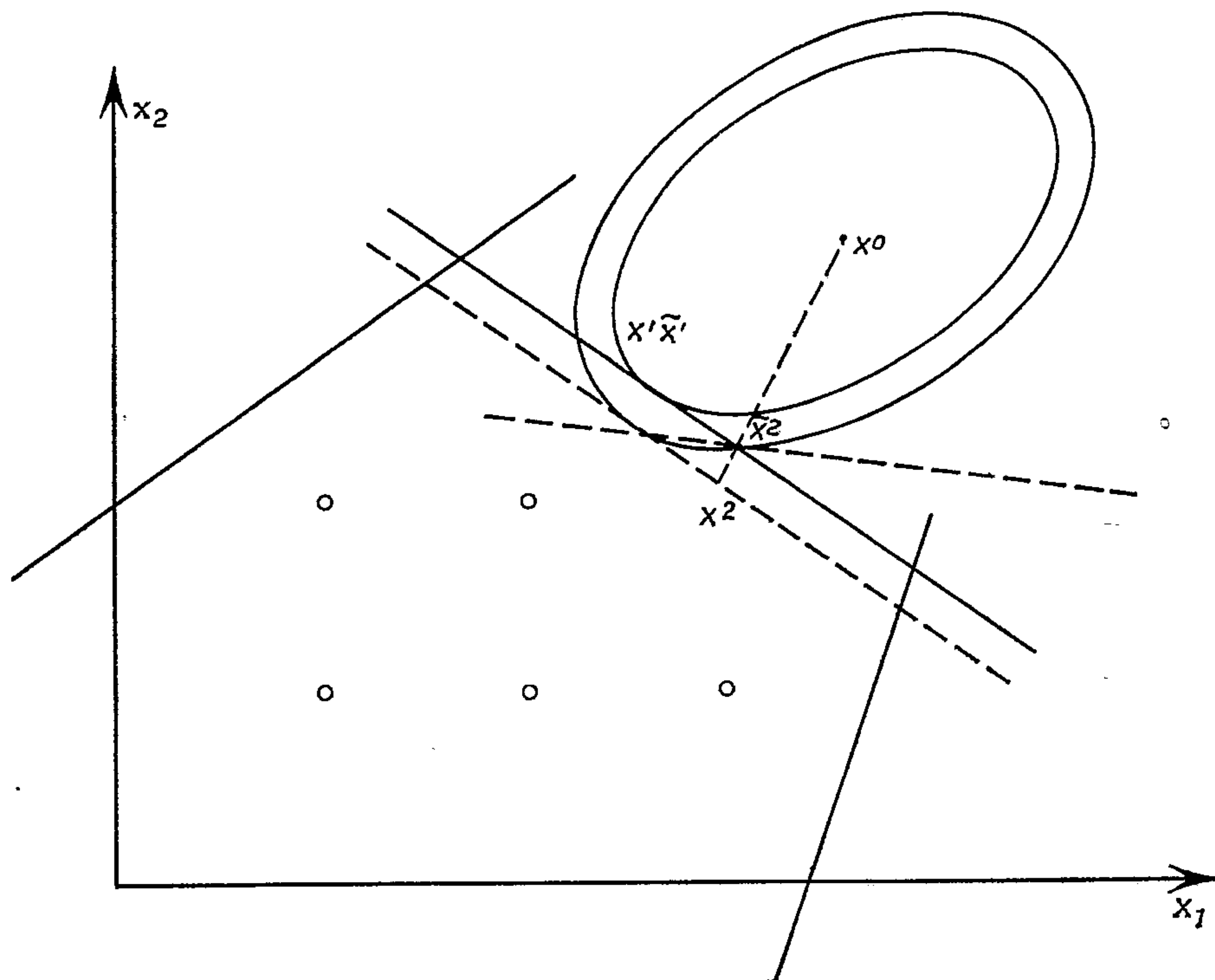
p est un n-vecteur, b un m-vecteur, tous deux donnés. Les matrices C et A sont également données.

La condition (*a*) définit le domaine admis : un polyèdre convexe. La matrice C est, par hypothèse, définie positive. Nous esquisserons notre méthode en supposant le minimum libre de Q extérieur au domaine admis. Le plus simple est de décrire géométriquement l'idée de base; pour deux dimensions, *voir* la figure ci-après.

Le procédé analytique repose essentiellement sur l'utilisation de la méthode dite du plan coupé : à l'aide de celle-ci, les ellipsoïdes sont enveloppés progressivement par des hyperplans tangents; on leur applique alors la programmation linéaire en nombres entiers connue.

C étant définie positive, Q est strictement convexe et ses surfaces de niveau sont des ellipsoïdes : on passe de l'un à l'autre par une homothétie de centre x^0, le minimum libre de Q. Le programme quadratique en nombres entiers exige qu'on dilate l'un de ces ellipsoïdes, par exemple $Q(x) = Q(x^1)$, à partir du centre x^0 jusqu'à ce qu'il atteigne (pour la première fois) un point à coordonnées entières du domaine admis. Notre procédé itératif consiste à dilater à chaque pas, en même temps que l'ellipsoïde, un polyèdre circonscrit p^k à k faces, jusqu'à ce que ce polyèdre rencontre un point admis à coordonnées entières; désignons ce point par x^{k+1}. Appelons λ le paramètre de la dilatation : le polyèdre $p^k(\lambda)$ est circonscrit à l'ellipsoïde $Q(\lambda)$. Enlevons maintenant un sommet du

polyèdre p^k en découpant celui-ci par un hyperplan (nouvelle face) tangent à l'ellipsoïde (inscrit dans p^k) à l'extrémité $\tilde{x}^{k+1}$ du diamètre par x^{k+1}. Après coupure, nous avons un nouveau polyèdre p^{k+1} à $k+1$ faces. Si $p^k(\lambda)$ a atteint le point x^{k+1} exactement pour $\lambda = \lambda^{k+1}$, alors, par construction x^{k+1} est extérieur au polyèdre $p^{k+1}(\lambda^{k+1})$. On peut donc dilater p^{k+1}, et avec lui l'ellipsoïde Q, encore davantage, jusqu'à ce que, à son tour, $p^{k+1}(\lambda)$ atteigne un point à coordonnées entières, le point x^{k+2}, etc. Le point optimal sera à la fois sur l'ellipsoïde et sur le polyèdre circonscrit. Le premier



polyèdre (au début du procédé) est simplement un demi-espace, ayant pour unique face un hyperplan tangent à l'ellipsoïde.

Calcul analytique. — On détermine d'abord le minimum libre x^0 de Q (x) en annulant la dérivée; puis la solution x^1 du programme quadratique (sans se restreindre aux nombres entiers). Si x^1 est entier, le problème est déjà résolu. Sinon, on détermine par itération une suite de valeurs entières x^k, $k \geqq 2$, par la règle de récurrence suivante.

Lorsqu'on connaît x^{k-1} et $\tilde{x}^{k-1}$ (au début : $\tilde{x}^1 = x^1$), poser le programme linéaire mixte en coefficients entiers :

(2) minimaliser λ (λ scalaire quelconque) sous les restrictions,

(3) $$Ax \leqq b,$$

(4) $$t^{j}x - \alpha_j \lambda \leqq \beta_j \qquad (j = 1, \ldots, k-1) \qquad (x \text{ entier}).$$

Le problème (3) et (4) peut se ramener à la résolution successive de programmes linéaires en nombres entiers purs.

Les notations dans (4) ont la signification suivante :

$$t^j = p + 2C\tilde{x}^j \quad (n\text{-vecteur});$$
$$\alpha_j = t^{j\prime}(\tilde{x}^j - x^0) \quad (\text{scalaire});$$
$$\beta_j = t^{j\prime} x^0 \quad (\text{scalaire}).$$

Soit (x^k, λ^k) la solution de ce programme (c'est un système de $n + 1$ valeurs). On pose alors

$$\tilde{x}^k = x^0 + \mu_k(x^k - x^0), \qquad \text{avec} \quad \mu_k = \sqrt{\frac{Q(x^1) - Q(x^0)}{Q(x^k) - Q(x^0)}}$$

et l'on commence un nouveau cycle. On arrête les itérations dès qu'un point x^k apparaît pour la seconde fois : $x^m = x^k$, $k \leqq m - 1$. x^m représente alors la solution du programme en nombres entiers. Cependant, la méthode de Gomory suppose que tous les coefficients apparaissant dans le programme linéaire soient rationnels. Si la grandeur μ_k est irrationnelle, on doit donc l'approcher par un nombre rationnel; en apportant certaines modifications au procédé, on montre que dans le cas d'une telle approximation, la solution exacte peut être obtenue au moyen d'un nombre fini d'opérations.

On voit aisément comment modifier le début de la récurrence si le minimum libre est à l'intérieur du domaine admis. Dans ce cas, on ne commencera pas par un demi-espace, mais par un polyèdre borné à faces convenablement choisies.

(*) Séance du 13 février 1961.

(1) Ce travail a été élaboré dans le cadre d'un projet de recherches du Fonds National Suisse.

(2) G. B. Dantzig, *Maximization of a linear function of variables, subject to linear inequalities*, Koopmans, T. C. Activity analysis of production and allocation, chap. 23, New York, Wiley, 1951; W. Krelle et H. P. Kuenzi, *Lineare Programmierung*, Verlag Industrielle Organisation, Zurich, 1959.

(3) Ph. Wolfe, *The simplex method for quadratic programming* (*Econom.*, 27, 1959); H. P. Kuenzi und W. Krelle, *Quadratische Programmierung*, Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1961.

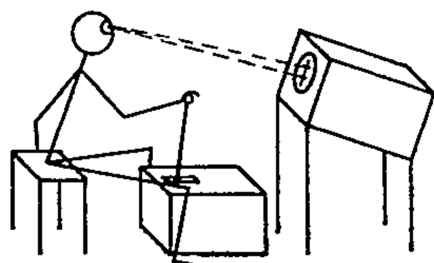
(4) R. Gomory, *Bull. Amer. Math. Soc.*, 64, 1958.

SERVOMÉCANISMES. — *Contribution à l'étude de l'opérateur humain.* Note (*) de M. **Jean-Claude Raoult**, transmise par M. Charles Camichel.

L'auteur explique quelques-uns des caractères du comportement d'un opérateur humain placé dans une chaîne d'asservissement. Après la description de l'appareillage utilisé, il donne l'expression de la fonction de transfert d'un homme adapté, valable en régime permanent et dans le cas d'un organe commandé particulier.

Nous nous proposons d'expliquer le comportement d'un opérateur humain placé dans une chaîne d'asservissement dont il constitue l'organe de détection d'erreur (les yeux), un élément de transformation de l'information et un organe de puissance (le bras). Par son action sur un dispositif de commande, l'opérateur modifie le déplacement d'un système qui doit suivre un objectif avec le minimum d'erreur possible. C'est le cas par exemple d'un pilote d'avion.

Fig. 1.



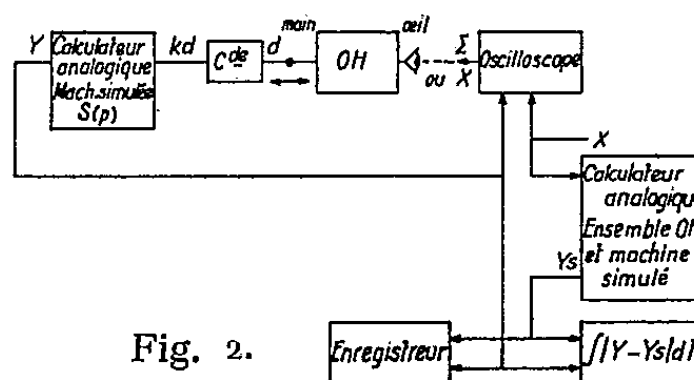


Fig. 2.

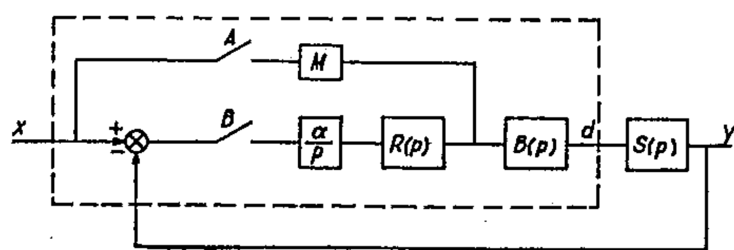


Fig. 3. A et B : contacteurs

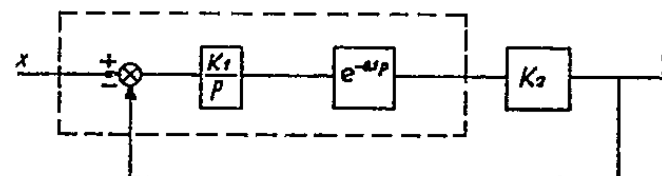


Fig. 4.

Suivant que la détection de l'erreur est faite par l'opérateur lui-même ou par tout autre dispositif, il s'agit d'un travail en poursuite ou en compensation.

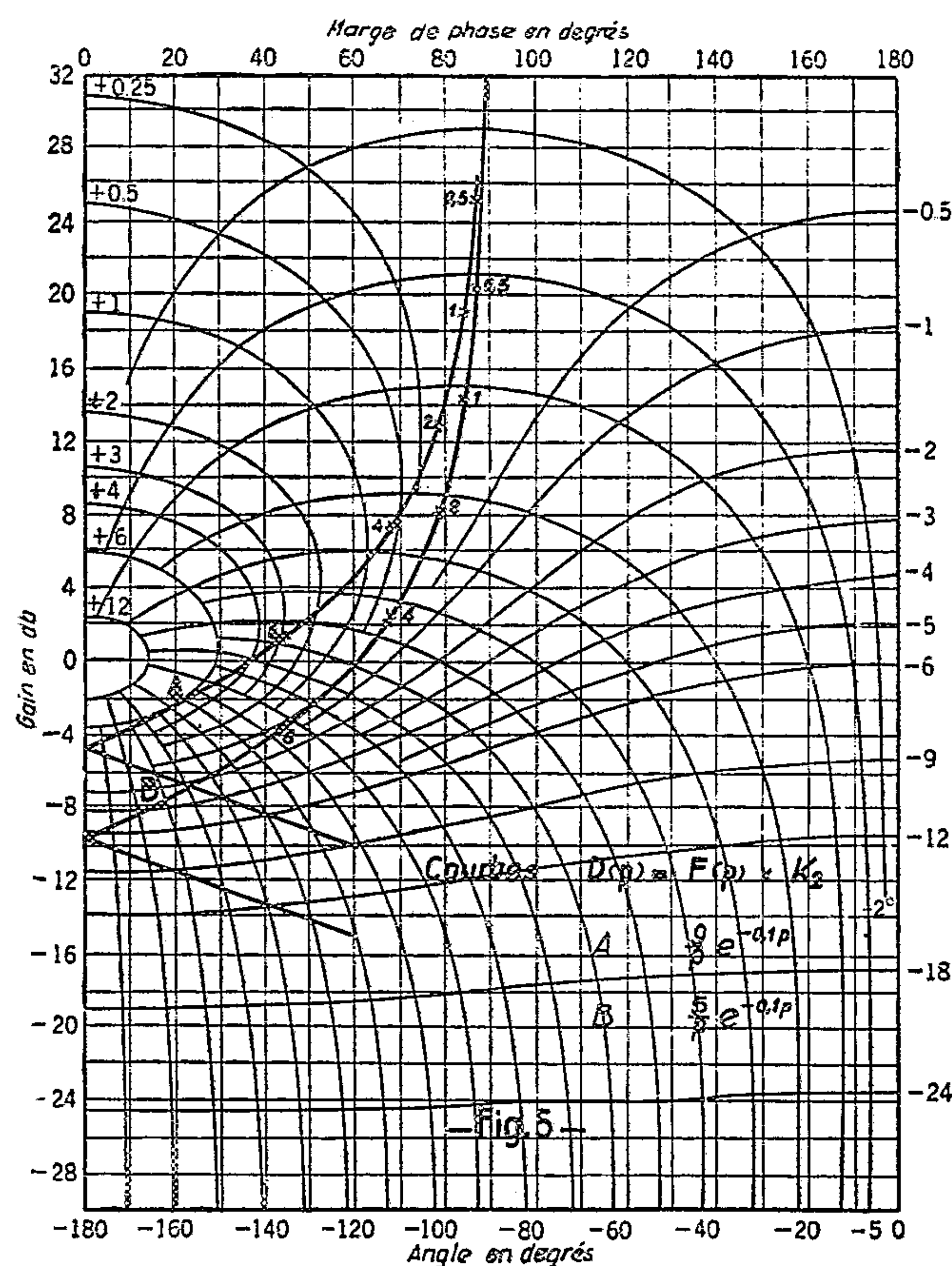
L'ensemble expérimental qui nous semble le plus adapté à cette étude est le suivant : l'objectif et le mobile suiveur sont schématisés par deux spots se déplaçant d'un mouvement rectiligne sur l'écran d'un oscilloscope (*fig.* 1) fonctionnant sans balayage interne, lorsque l'opérateur opère en poursuite. L'erreur est matérialisée par un seul spot lorsqu'il travaille en compensation. L'action sur le levier de commande donne une tension proportionnelle au déplacement angulaire de celui-ci. Le système commandé est simulé à l'aide d'un calculateur analogique.

Dans nos recherches, nous avons utilisé la méthode expérimentale qui consiste à simuler l'ensemble homme-machine dont la réponse y est

comparée à celle, y_s, du simulateur en mesurant la différence absolue moyenne $\overline{|y - y_s|}$ (*fig.* 2).

Nous avons, d'autre part, introduit dans l'étude de l'opérateur humain l'emploi systématique de l'abaque de Black.

Nous avons dégagé de notre travail les conclusions ci-dessous.



L'ensemble opérateur-machine peut être représenté par le schéma de la figure 3 où A et B sont des contacteurs tels que A se ferme et B s'ouvre lorsque la dérivée de l'erreur est discontinue; M représente une mémoire.

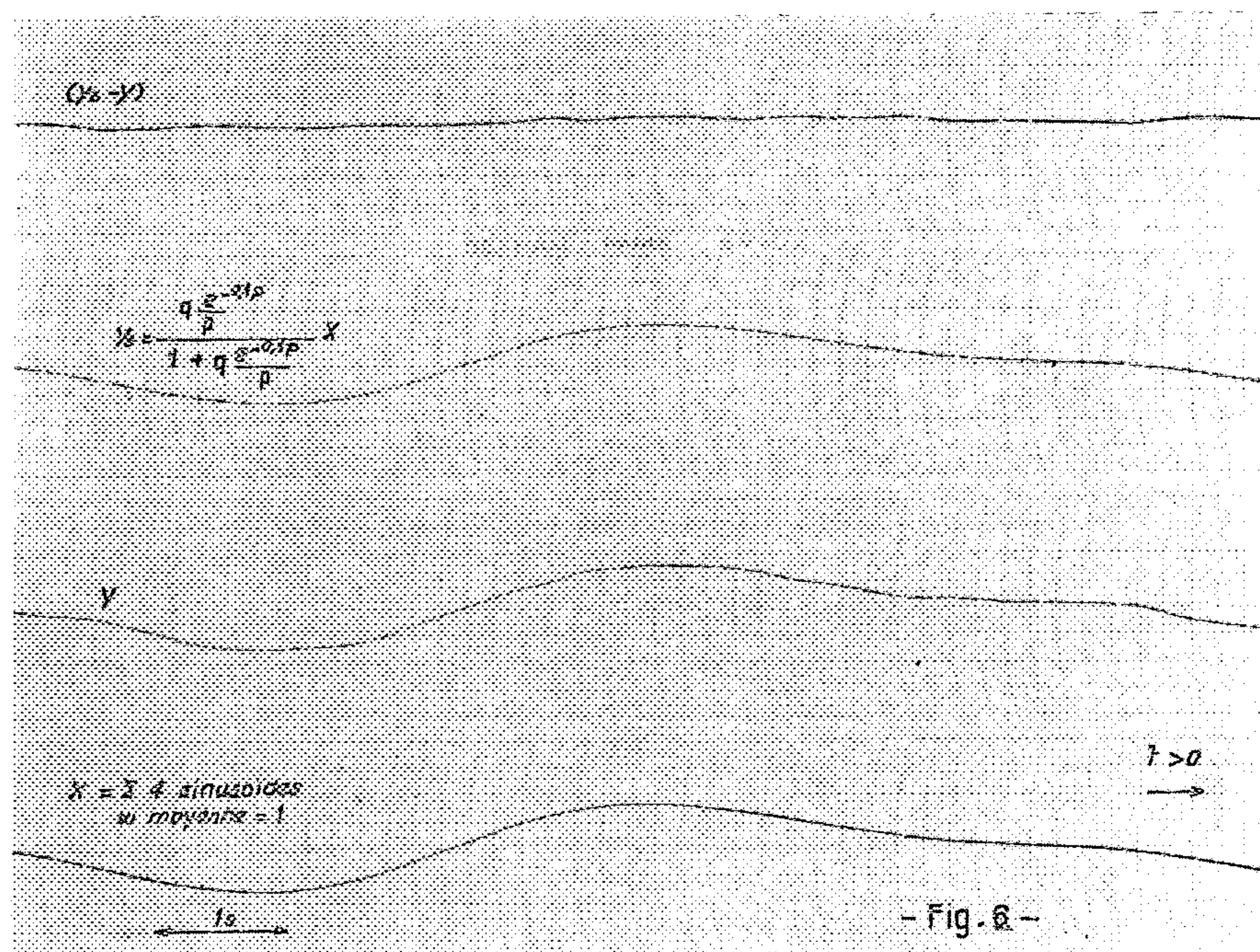
Lorsque le signal x est constitué de fréquences voisines, le contact A est ouvert et B est fermé. Nous dirons que l'opérateur travaille en régime harmonique.

Lorsque le signal x est assez complexe pour que sa mémoire n'intervienne pas il peut être alors assimilé à un système linéaire dont le comportement est le suivant : l'erreur $(x - y)$ est détectée, intégrée et filtrée; l'information obtenue est transmise au bras, le retard de transmission étant négligeable. Il en résulte un déplacement de la main d qui est transmis par l'intermédiaire d'un levier au système à commander; ce dernier élabore une grandeur de sortie y qui est comparée à x. Les fonctions de transfert

du filtre, du bras et du système commande-machine sont respectivement R (p), B (p) et S (p).

Notons qu'il est possible que l'opérateur soit un système réalisant un échantillonnage de l'erreur.

Lorsque S $(p) = K_2$, nous avons établi qu'il existe une relation linéaire liant y et $\varepsilon = (x - y)$ et que celle-ci évolue vers une forme limite au cours



– Fig. 6 –

de l'entraînement d'un opérateur quelconque. Cette fonction de transfert type, commune à tous les opérateurs adaptés, est $F(p) = K_2 e^{-0,1p}/p$, ce qui donne pour l'ensemble opérateur-machine

$$D(p) = K_1 K_2 \frac{e^{-0,1p}}{p} \quad (fig.\ 4).$$

Il existe une valeur de K_1 telle que la courbe de Black de D (p) soit confondue en partie avec la courbe 0 dB de l'abaque : c'est cette valeur que l'opérateur choisit pour ajuster son gain lorsque les fréquences des signaux composant x sont élevées. Par contre, lorsque celles-ci sont faibles l'opérateur augmente son gain de manière à travailler avec une stabilité marginale telle que la courbe de Black correspondant à $K e^{-0,1p}/p$ soit tangente à la courbe $+ 6$ dB entourant le point critique (*fig.* 5). Les enregistrements de la figure 6 illustrent ce fait.

(*) Séance du 20 février 1961.

(*Services d'Études de la Défense Nationale* en collaboration avec le *Laboratoire du Génie électrique de Toulouse.*)

HYDRAULIQUE. — *Étude de la convergence d'un procédé numérique de calcul des intumescences.* Note (*) de M. **Claude Thirriot**, transmise par M. Léopold Escande.

Dans des Notes précédentes [1] nous avons présenté une méthode numérique de calcul automatique de la propagation d'intumescence à l'aide d'un ordinateur I. B. M. 650.

La présente Note indique les critères de découpage employés.

La théorie des caractéristiques conduit à l'intégration numérique du système d'équations

$$\left\{ d\Sigma - \frac{dq}{v \mp c} + g\frac{\mathrm{J}\,\Sigma\,dx}{v^2 - c^2} = 0 \right\},$$

avec les notations :

Σ, section mouillée dans un profil d'abscisse;

q, débit;

v, vitesse moyenne dans la section;

c, célérité propre des ondes superficielles;

J, grandeur dimensionnellement égale à une pente dépendant de la pente du canal, de la perte de charge linéaire et de la variation longitudinale de variation de forme du profil.

L'intégration a été exécutée en considérant séparément les deux quantités

$$d\Sigma - \frac{dq}{v \mp c} \qquad \text{et} \qquad g\frac{\mathrm{J}\,\Sigma\,dx}{v^2 - c^2}.$$

L'intégration numérique de l'expression $\{ d\Sigma - [dq/(v \mp c)] \}$ fait intervenir le choix du pas Δq.

La comparaison des formules du premier ordre et du second ordre permet d'obtenir un critère de découpage du débit.

L'écart entre les résultats fournis par les deux formules est

$$\partial\, d\Sigma = \frac{1}{2}\, dq\, \partial\left(\frac{1}{v \pm c}\right).$$

Or

$$v = \frac{q}{\Sigma} \qquad \text{et} \qquad c = \sqrt{\frac{g\Sigma}{\mathrm{B}}},$$

B largeur au miroir variant peu sur l'intervalle, d'où

$$\partial(v \pm c) = \frac{\partial q}{\Sigma} + (-v \pm c)\,\frac{\partial\Sigma}{\Sigma}.$$

Sur une ligne caractéristique :

$$\partial q = (v \pm c)\,\partial\Sigma, \qquad \partial\Sigma = d\Sigma.$$

L'écart $\delta\, d\Sigma$ vaut donc

$$\delta\, d\Sigma = \mp \frac{3}{4} \frac{c}{v \mp c} \frac{\overline{d\Sigma}^2}{\Sigma}.$$

L'erreur relative est

$$\frac{\delta\, d\Sigma}{d\Sigma} \# \frac{3}{4} \frac{1}{1 \mp \frac{v}{c}} \frac{d\Sigma}{\Sigma}.$$

En écoulement franchement fluvial, l'expression ci-dessus se réduit à

$$\frac{\delta\, d\Sigma}{d\Sigma} \simeq \frac{3}{4} \frac{d\Sigma}{\Sigma}.$$

Pour déterminer le pas Δq il suffit de se fixer la tolérance sur l'erreur $\delta\, d\Sigma/d\Sigma$ et adjoindre la relation $dq = (v \pm c)\, d\Sigma$. Par exemple dans le cas d'une intumescence provoquant une forte dénivellation ($\Delta\Sigma/\Sigma = 0,5$) et si l'on tolère une erreur relative de 5 % on trouve pour le pas Δq la condition $\Delta q = q_0/8$, q_0 étant la variation de débit dans la manœuvre.

L'intégrale de la quantité $g\,[\mathrm{J}\,\Sigma\, dx/(v^2 - c^2)]$ sera donnée par une moyenne pondérée sur la portion de ligne caractéristique.

Deux procédés peuvent être envisagés pour réduire l'erreur imputable au calcul de cette intégrale définie.

On peut s'imposer par exemple que le terme $\oint_{\Delta_{k\pm 1}}^{\Delta_k} g\,[\mathrm{J}\,\Sigma\, dx/(v^2 - c^2)]$ n'excède pas un certain pourcentage η de la dénivellation propre à l'intumescence.

L'erreur commise sur l'évaluation de $\oint_{\mathrm{A}} g\,[\mathrm{J}\,\Sigma\, dx/(v^2 - c^2)]$ est évidemment inférieure au terme calculé.

La variation de section due à J est très approximativement

$$\Delta\Sigma_{\mathrm{J}} \simeq g \frac{\mathrm{J}\,\Sigma\,\Delta x}{c^2 - v^2}.$$

La variation de section propre à l'intumescence est de l'ordre de

$$\Delta\Sigma_{\mathrm{I}} \simeq \frac{q_0}{v \mp c}$$

Nous imposons

$$\frac{\Delta\Sigma_{\mathrm{J}}}{\Delta\Sigma_{\mathrm{I}}} < \eta, \qquad \text{d'où} \qquad \Delta x < \eta \frac{v(v \pm c)}{g\mathrm{J}}.$$

La condition à retenir est

$$\Delta x < \eta \frac{v\,|c - v|_{\min}}{g\,|1 + l - j|_{\max}}.$$

On peut aussi par comparaison de méthode du premier ordre et méthode du second ordre, évaluer l'erreur.

L'expression $d\Sigma_{\mathrm{J}}/dx = g\,[\mathrm{J}\,\Sigma/(v^2 - c^2)]$ est la pente de la courbe de remous correspondant au débit q.

Si cette expression varie linéairement le long de la portion AB de ligne caractéristique, l'erreur commise sur le calcul de l'intégrale définie est nulle.

Si M est le milieu du tronçon, une bonne approximation de l'erreur commise sur $\Delta\Sigma_J$ est donnée par la formule

$$\delta\,\Delta\Sigma_J = \frac{1}{3}\left[\left(\frac{d\Sigma_J}{dx}\right)_A + \left(\frac{d\Sigma_J}{dx}\right)_B - 2\left(\frac{d\Sigma_J}{dx}\right)_M\right] dx.$$

Nous avons aussi effectué une étude expérimentale de l'influence du découpage en choisissant différentes valeurs du pas.

Les résultats obtenus confirment l'intérêt d'une critique du découpage préalable à tout calcul graphique ou numérique de la propagation des intumescences.

(*) Séance du 5 décembre 1960.

(1) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2950; 249, 1959, p. 1858; 250, 1960, p. 55.

MÉCANIQUE CÉLESTE. — *Sur certaines valeurs des masses conduisant à des solutions périodiques de troisième sorte du problème des trois corps.* Note (*) de M. **Jean Grémillard**, présentée par M. André Danjon.

On donne dans la présente Note des exemples où sont indiquées des valeurs de la variable oblique ν conduisant aux solutions périodiques de la troisième sorte récemment étudiées. Ces circonstances ne peuvent se produire que pour des valeurs bien déterminées du rapport des masses, ou dans le cas où l'une des masses planétaires est nulle.

1. J'ai montré dans une précédente Note [1] que, s'il existe des valeurs ν_0 de la variable oblique ν annulant les deux hessiens de R par rapport à x_1, x_2 d'une part et par rapport à x_3, x_4 d'autre part, avec certaines restrictions d'inégalité, les variables x_1, x_2, x_3, x_4 sont des fonctions algébroïdes réelles de degré impair en $\nu - \nu_0$, et s'annulant avec $\nu - \nu_0$. Je me propose de vérifier l'existence de ces valeurs tout à fait exceptionnelles ν_0 et d'étudier les particularités des trajectoires correspondantes des deux masses planétaires. Les notations utilisées sont toujours les mêmes. Je rappellerai simplement la définition de ε qui joue un rôle important dans les résultats ci-après. On a

$$\varepsilon = \frac{\Lambda_0}{\Lambda'_0} = \frac{M}{M'}\sqrt{\frac{a}{a'}} = \frac{M}{M'}\left(\frac{q}{p}\right)^{\frac{1}{3}},$$

les entiers positifs premiers entre eux p et q ayant été précédemment définis. Je me place toujours dans le cas où la différence $p - q$ est un nombre pair positif, donc au moins égal à 2.

2. J'ai également signalé [2] que les deux hessiens $\Delta(x_1, x_2)$ et $\Delta(x_3, x_4)$ s'annulent simultanément pour $\nu = 1$ si la quantité ε ci-dessus prend l'une ou l'autre des deux valeurs notées $\bar{\varepsilon}$ et $1/\bar{\varepsilon}$, ces deux valeurs étant solutions de l'équation

$$\left(\frac{B^{(1)}}{4}\right)^2 (2 - \varepsilon)\left(2 - \frac{1}{\varepsilon}\right) - \left(\frac{B^{(2)}}{4}\right)^2 = 0,$$

d'où résultent les inégalités et égalité

$$\frac{1}{2} < \bar{\varepsilon} < 1; \qquad 1 < \frac{1}{\bar{\varepsilon}} < 2; \qquad \bar{\varepsilon}\frac{1}{\bar{\varepsilon}} = 1.$$

La vérification des deux conditions d'inégalité $(d/d\nu)\,\Delta(x_1, x_2) \neq 0$, $(d/d\nu)\,\Delta(x_3, x_4) \neq 0$, se fait facilement en tenant compte des propriétés du développement de la fonction R et de la forme sous laquelle peuvent s'écrire les éléments des deux hessiens, qui seront donc développés suivant les puissances entières positives croissantes de $1 - \nu$. *Il existe donc pour* $\nu = 1$ *des solutions périodiques de la troisième sorte du type récemment étudié et ce cas ne peut d'ailleurs se produire que pour les deux valeurs particulières de* ε *ci-dessus définies.*

3. D'après la définition de ε, les deux valeurs $\bar{\varepsilon}$ et $1/\bar{\varepsilon}$ étant assujetties aux inégalités du précédent paragraphe, il y aura solution périodique de la troisième sorte au voisinage de $\nu = 1$ pour deux valeurs particulières du rapport des masses M et M'. Ces deux valeurs satisferont en outre aux inégalités suivantes :

$$\frac{1}{2}\left(\frac{p}{q}\right)^{\frac{1}{3}} < \frac{M}{M'} < \left(\frac{p}{q}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{correspondant à } \bar{\varepsilon}); \qquad \left(\frac{p}{q}\right)^{\frac{1}{3}} < \frac{M_1}{M'_1} < 2\left(\frac{p}{q}\right)^{\frac{1}{3}} \quad \left(\text{correspondant à } \frac{1}{\bar{\varepsilon}}\right),$$

évidemment, entre ces deux valeurs du rapport des masses existe la relation $M/M'.M_1/M'_1 = (p/q)^{2/3}$.

4. Un autre cas où les deux hessiens $\Delta(x_1, x_2)$ et $\Delta(x_3, x_4)$ s'annulent simultanément est celui où ε étant nul ou infini, ν a une valeur telle qu'elle vérifie l'équation $\partial R_0/\partial\nu = 0$; la définition de R_0 a été précisée par ailleurs ([3]), de même qu'a été établie l'existence et l'unicité d'une valeur de ν satisfaisant à l'équation précédente, d'où résulte évidemment que les conditions d'inégalité des dérivées par rapport à ν des deux hessiens ci-dessus sont satisfaites. *Par conséquent, il existe encore au voisinage de cette valeur de ν des solutions périodiques de troisième sorte, où les x_i s'annulent pour $\nu = \nu_0$ et sont algébroïdes de degré impair en $\nu - \nu_0$.*

Il est intéressant de voir à quoi correspond la condition $\varepsilon = 0$ ou $\varepsilon = +\infty$. Si l'on se reporte à la définition de ε donnée au paragraphe 1 de la présente Note, on voit que $\varepsilon = 0$ correspond à $M = 0$. Je rappelle que M et M' sont des quantités finies qui ont la dimension d'une masse. Par conséquent, $\varepsilon = 0$ correspond au cas où la planète intérieure aurait une masse nulle, selon le sens donné à cette expression par les astronomes. Ce cas pourrait par exemple se présenter si le corps central était la terre, le corps de masse nulle M un satellite artificiel, et le corps de masse M' la lune. La condition $\varepsilon = +\infty$ entraîne de même $M' = 0$, M fini et non nul. La planète intérieure a une masse finie non nulle, la planète extérieure ayant une masse nulle ([4]).

Ces trajectoires toutefois ne peuvent présenter un intérêt astronomique que si elles sont stables, ce que je me propose d'étudier ultérieurement.

(*) Séance du 27 février 1961.
([1]) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2121.
([2]) *Thèse*, Gauthier-Villars, Paris, chap. 6, § 32, p. 79.
([3]) *Thèse*, chap. 6, § 33, p. 81.
([4]) Les cas banals $q = 0$, $p = 0$ ont été écartés automatiquement par les hypothèses faites au paragraphe 1 ($p - q$ nombre pair positif, donc ≥ 2).

(*Faculté des Sciences de Strasbourg*
et *Collège Scientifique universitaire de Metz.*)

STATISTIQUE STELLAIRE. — *Utilisation des plus brillantes galaxies d'un amas comme indicateur de distance.* Note (*) de M. **Jean-Philippe Massonie**, présentée par M. André Danjon.

On peut estimer le module de distance d'un amas de galaxies en utilisant comme variables extrêmes les magnitudes absolues des galaxies les plus brillantes. La difficulté est que la taille de l'échantillon est inconnue. Nous proposons une solution, inspirée des idées de Cramer et des idées de E. L. Scott.

1. *Position du problème.* — Supposons connue la distribution théorique des magnitudes absolues des galaxies d'un amas. Si l'on observe la distribution des magnitudes apparentes, cette dernière se déduit de l'autre par un changement de variables, linéaire

$$m = \mathrm{M} + \omega, \qquad \text{où} \quad \omega = -5 + 5\log d + \chi(d),$$

d étant la distance de l'amas.

L'estimation de ω revient donc à l'estimation du paramètre de position de la distribution des magnitudes observées.

D'autre part dans un amas, on observe seulement les galaxies les plus brillantes; ce qui conduit à l'utilisation d'une technique faisant appel aux variables extrêmes [1], [2].

2. *Problème statistique.* — Par la suite nous noterons x la variable réduite des magnitudes absolues. On a donc

$$x = \frac{m - (\omega + \mu)}{\sigma},$$

où μ et σ sont la moyenne et l'écart de la distribution de M.

Soit m_i et m_k les variables extrêmes observées de rang i et k.

Posons

$$\left(\widehat{\omega + \mu}\right) = \frac{m_i - \mathrm{K} m_k}{1 - \mathrm{K}}.$$

La condition de correction impose $\mathrm{E}\,\widehat{\omega + \mu} = (\omega + \mu)$.

Soit en passant aux variables x

$$\mathrm{E}\left(\widehat{\omega + \mu}\right) = (\omega + \mu) + \frac{\mathrm{E}x_i - \mathrm{KE}x_k}{1 - \mathrm{K}}$$

qui donne la condition

$$\mathrm{K} = \frac{\mathrm{E}x_i}{\mathrm{E}x_k}.$$

Les distributions des variables x_i et x_k dépendent de la taille de l'échantillon. Il en est donc de même, en général, du facteur numérique K.

Or dans un amas lointain on ne peut observer que les galaxies les plus brillantes et n est inconnu. C'est la raison pour laquelle les auteurs qui ont

étudié la question signalent un « biais » : plus un amas contient de galaxies, plus on a de chance de trouver des galaxies particulièrement brillantes et donc de sous-estimer la distance de l'amas. L'élimination de n dans l'estimation et l'utilisation de deux variables au moins, dont l'une prise le plus loin possible de l'extrémité, doit, nous semble-t-il, réduire considérablement ce « biais ».

Pour nous débarrasser de cette difficulté nous utiliserons un procédé de calcul signalé par E. L. Scott (²).

3. *Elimination de n dans l'estimation.* — Soit F (x) la fonction de répartition des magnitudes absolues x. Calculons la probabilité pour que sur n valeurs, $m - 1$ soient inférieures à x, $n - m$ supérieures à x, la $m^{\text{ième}}$ étant comprise entre x et $x + dx$; on obtient

$$\frac{n!}{(m-1)!\,(n-m)!}[\mathrm{F}(x)]^{m-1}[1-\mathrm{F}(x)]^{n-m}\,d\mathrm{F}(x)$$

et l'on peut écrire

$$\Pr(x_m = \mathrm{X}_m) = \sum_{n=m}^{\infty} \Pr(x_m = \mathrm{X}_m/n).p_n,$$

p_n étant la probabilité que la taille de l'échantillon soit n.

Ce qui donne

$$\frac{\mathrm{F}^{m-1}\,d\mathrm{F}}{(m-1)!}\sum_{n=m}^{\infty} p_n \frac{d^m[(1-\mathrm{F})^n]}{d(1-\mathrm{F})^m},$$

en introduisant la fonction génératrice de p_n et ses dérivées, il vient

$$\frac{\mathrm{F}^{m-1}}{(m-1)!}d\mathrm{F}\left(\sum_{n=m}^{\infty} p_n \frac{d^m\,\mathrm{G}(t)}{dt^m}\right)\frac{1}{\sum\limits_{n=m}^{\infty} p_n}, \qquad \text{où} \quad t = 1 - \mathrm{F}.$$

On peut supposer que n suit une loi de Poisson. Il vient donc

$$\mathrm{G}(t) = e^{-\lambda}e^{\lambda t}$$

et notre expression s'écrit

$$\frac{\mathrm{F}^{m-1}\,d\mathrm{F}}{(m-1)!}\,\frac{1}{e^{-\lambda}\sum\limits_{m}^{\infty}\frac{\lambda^i}{i!}}\,e^{-\lambda\mathrm{F}}\lambda^m = \frac{e^{-\lambda\mathrm{F}}(\lambda\mathrm{F})^{m-1}\,d(\lambda\mathrm{F})}{\Gamma(m)\,\mathrm{Q}(\lambda, m)}.$$

Remarques. — 1° Dans la recherche de la distribution asymptotique de la $m^{\text{ième}}$ valeur extrême Cramer, pose

$$\xi_m = n\,\mathrm{F}(x_m)$$

et pour n tendant vers l'infini, la fonction de densité de ξ_m tend vers $e^{-\xi}\xi^{m-1}/\Gamma(m)$. Or si nous posons

$$\xi_m = \lambda\,\mathrm{F}(x_m),$$

nous obtenons la même fonction au facteur multiplicatif près $1/Q(\lambda, m)$ et au champ de variation près (ξ varie de o à λ au lieu de o à $+\infty$ pour le ξ de Cramer).

Cependant si λ tend vers l'infini, Q tend vers 1 et l'on retrouve l'expression de Cramer, ce qui est normal puisque λ représente le nombre moyen de galaxies par amas.

Nous avons vu que nous avions besoin pour l'estimation de calculer Ex_i. Or ce calcul dépend de la distribution F choisie. Le problème ne posant plus de difficulté théorique, nous aborderons dans une Note ultérieure le calcul pratique et l'application à différents matériels.

2° Supposons que la variable observée soit $z = bx + \omega$, de sorte que x est la variable réduite

$$x = \frac{z - \omega}{b}.$$

On peut estimer les paramètres ω et b au moyen des deux combinaisons

$$\hat{\omega} = \frac{z_i - K z_k}{1 - K}, \qquad \hat{b} = \frac{z_i - z_k}{H}.$$

Nous savons [*voir* (3) et (4)] que l'estimation de ω ne dépend pas de n lorsque F (x) est la distribution tronquée A x^p. On peut démontrer, d'autre part, que l'estimation de b, ne dépend pas de n si F est de forme exponentielle. Il serait intéressant de voir si ces deux cas sont les seuls où l'estimation de l'un des paramètres ne dépend pas de la taille de l'échantillon.

(*) Séance du 27 février 1961.

(1) H. CRAMER, *Mathematical methods of statistics*, Princeton University Press, 1945, p. 370.

(2) E. L. SCOTT, *Astr. J.*, 62, 1957, p. 248.

(3) F. NAHON, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1963.

(4) J.-P. MASSONIE, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1966.

(*Observatoire de Marseille.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *La réflexion totale et le rayonnement en arrière des « sources secondaires » du principe d'Huygens.* Note (*) de M. **André Metz**, présentée par M. Louis de Broglie.

On a montré dernièrement que dans certains cas (notamment en raison du mouvement des milieux) les ondes sonores — et aussi les ondes lumineuses — ne pouvaient passer d'un milieu dans un autre, et l'on en a déduit qu'elles devaient subir la réflexion totale (1).

Cette déduction est-elle correcte ?

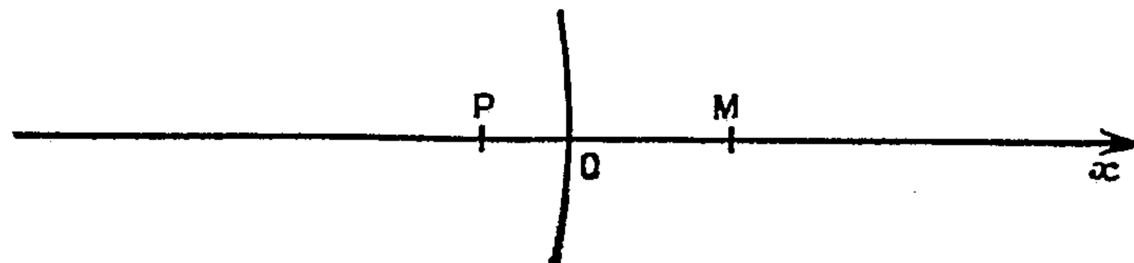
Il y a là en réalité une application du *principe d'Huygens*. Selon ce principe, en effet, la propagation des ondes se fait de façon telle, que chaque élément d'une surface d'onde se comporte comme une source dérivée, et c'est le résultat de l'ensemble de l'action de ces petites sources secondaires qui détermine la forme ultérieure de l'onde et ses effets.

Les auteurs qui depuis longtemps ont traité du principe d'Huygens ont cherché généralement à préciser la nature et l'action des « sources secondaires » de façon qu'*elles ne puissent rayonner en arrière.*

C'est là une erreur. Les sources en cause doivent *pouvoir* rayonner dans tous les sens.

On dit couramment que si l'on n'observe pas de rayonnement latéral, c'est parce que ce rayonnement se compose avec celui des sources voisines : on peut cependant en observer les effets dans certains cas particuliers, par exemple celui des ondes limitées en largeur par des écrans.

Il faut ajouter : si elles ne rayonnent pas en arrière, c'est que *ce rayonnement en arrière* se compose avec celui des « sources secondaires » qui se forment au-delà lorsque l'onde continue à progresser : on peut cependant en observer les effets dans tous les cas où cette progression est arrêtée (par un obstacle — ou dans certains cas de passage d'un milieu dans un autre) et c'est ce qu'on appelle la réflexion.



Soit, en effet, une portion d'onde se déplaçant vers la droite et arrivant en O au temps zéro; elle peut, dans les limites considérées, être assimilée à une onde plane.

Soit P un point situé en arrière, à une distance égale à $-p$ (avec $p > 0$).

Si la grandeur qui ondule, et qu'on étudie, a pour élongation au point d'abscisse x et au temps t en choisissant convenablement les origines

$y = a \sin 2\pi[(t/T) - (x/\lambda)]$, lors de la progression de l'onde, elle est au point O, $a \sin 2\pi(t/T)$, et l'effet du rayonnement en retour de la « source secondaire » du point O en P doit être $a \sin 2\pi[(t/T) - (p/\lambda)]$.

Mais il faut aussi tenir compte des « sources secondaires » au-delà de O, *si l'onde a continué*, après avoir dépassé le point O, à *se déplacer vers la droite*. Ces petites sources doivent aussi avoir des effets en retour; et tous ces effets décalés les uns par rapport aux autres, se détruisent réciproquement.

En effet, en un point M d'abscisse x, l'élongation est $a \sin 2\pi[(t/T) - (x/\lambda)]$, et si, à partir de là, la source rayonne en arrière, l'élongation qui en résultera au point P, distant de M de $x + p$, sera

$$y = a \sin 2\pi\left(\frac{t}{T} - \frac{x}{\lambda} - \frac{x+p}{\lambda}\right) \quad \text{ou} \quad a \sin 2\pi\left(\frac{t}{T} - \frac{p}{\lambda} - \frac{2x}{\lambda}\right).$$

A l'instant t arrivent donc au point P une infinité d'ondes secondaires en retour, chacune durant un temps infinitésimal, et en discordance de phase les unes par rapport aux autres. Elles ne peuvent donc produire aucun effet matériel (sauf si un obstacle empêche la progression au-delà de O et la formation d'ondes secondaires aux points tels que M). Au contraire la superposition des ondes secondaires *dans le sens de la propagation* (par exemple si P se trouve à droite de M sur la figure) se fait *en concordance de phase*, le rayonnement en P venant de M étant alors donné par $a \sin 2\pi \{(t/T) - (x/\lambda) - [(p - x)/\lambda]\}$, ce qui coïncide avec le rayonnement venant de O, $a \sin 2\pi[(t/T) - (p/\lambda)]$.

(*Toute ondulation qui a commencé à se propager, a donc tendance à continuer à se propager dans le même sens.*)

Le retour en arrière ne peut donc produire d'effets que si, pour une raison ou pour une autre, l'onde ne peut plus progresser. C'est le cas de la réflexion sur un miroir, et de la réflexion totale dans l'étude de la réfraction.

C'est aussi le cas lorsque l'onde, se propageant dans un milieu, arrive à la surface de séparation avec un autre milieu, en mouvement par rapport au premier, dans des conditions telles que la transmission dans cet autre milieu est impossible.

La réflexion qui se produit alors n'est autre qu'une manifestation du rayonnement en arrière des sources secondaires au voisinage immédiat de la surface de séparation des milieux.

(*) Séance du 20 février 1961.

(1) A. Metz, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 165; 250, 1960, p. 3591, 3792 et 3955 et 251, 1960, p. 2132.

(55, *avenue du Bois-de-Verrières, Antony, Seine.*)

ÉLECTRONIQUE. — *Sur les diverses configurations topologiques d'un système linéaire.* Note (*) de MM. **Étienne Cassignol** et **Yutze Chow**, transmise par M. Charles Camichel.

L'étude d'un système linéaire peut s'effectuer à partir des méthodes des schémas-bloc ou des graphes de transfert. Les auteurs montrent que ces deux modes de représentation peuvent se ramener aisément à une seule et même configuration et en indiquent les principaux avantages.

L'emploi des schémas-bloc a constitué une première tentative de représenter topologiquement un système physique. Cependant, ces diagrammes ne conduisent pas, de par les conventions introduites, à une configuration aussi simple et aussi commode que celle utilisant les graphes de transfert, surtout en ce qui concerne la transformation ou la réduction du diagramme initial. Ce point essentiel peut être mieux mis en évidence en comparant les deux méthodes (tableau I). De l'examen du tableau I, il est aisé de déduire que la seule différence importante apparaît dans les différentes conventions définies pour l'addition des signaux.

Les figures 2 et 3 représentent respectivement le schéma-bloc et le graphe de transfert du montage à cathode suiveuse de la figure 1. Cet exemple montre une évidente simplicité de la représentation à partir des graphes de transfert par rapport à celle des schémas-bloc. En outre, toute réduction, c'est-à-dire toute transformation topologique s'effectue beaucoup plus élégamment pour les premiers que pour les seconds. Enfin, la transmittance globale se déduit aisément dans les graphes de transfert par l'application de la règle de Mason. Il est, cependant, intéressant de signaler qu'on peut aussi appliquer la règle de Mason aux schémas-bloc, en modifiant la convention de l'addition des signaux de la figure 4 comme indiqué par la figure 5.

Un exemple d'application permet d'illustrer les conclusions précédentes.

Soit le schéma de la figure 6, proposons-nous de calculer les transmittances globales par rapport au signal d'entrée e et à la perturbation p. Ce problème peut être résolu de deux manières. Il est possible de conserver le schéma-bloc et d'évaluer les transmittances $T_1 = s/e$ et $T_2 = s/p$ par calcul direct; on peut aussi transformer le diagramme en un graphe de transfert et calculer les transmittances T_1 et T_2 soit par réduction, soit par calcul direct. Le diagramme de la figure 6 peut être transformé en celui de la figure 7 par modification de la convention de l'addition des signaux.

L'application de la règle de Mason permet de calculer les transmittances T_1 et T_2; pour T_1 par exemple, il suffit de considérer la

Tableau I		
Expression algébrique	Graphe de transfert correspondant.	Schéma-bloc correspondant
Variable X	X	X X X
Transmittance t_{21} $x_2 = t_{21} x_1$	x_1 t_{21} x_2	x_1 t_{21} x_2
Règle d'addition $x_3 = t_{31} x_1 - t_{32} x_2$	x_1 t_{31} x_3 x_2 $-t_{32}$	x_1 t_{31} + − x_3 t_{32} x_2
Règle de multiplication $x_2 = t_{21} x_1$ $x_3 = t_{32} x_2$ $\rightarrow x_3 = t_{32} t_{21} x_1$	x_1 t_{21} x_2 x_1 $t_{21} t_{32}$ x_3 x_2 t_{32} x_3	x_1 t_{21} x_2 x_1 $t_{21} t_{32}$ x_3 x_2 t_{32} x_3
Distribution en multiplication $x_2 = t_{21} x_1 + t'_{21} x_1$ $x_2 = (t_{21} + t'_{21}) x_1$	x_1 t_{21} x_2 t'_{21} x_1 $t_{21} + t'_{21}$ x_2	x_1 x_1 t_{21} + x_2 x_1 t'_{21} + x_1 $t_{21} + t'_{21}$ x_2
Boucle propre $x_1 = t_{10} x_0 + t_{11} x_1$ $x_2 = t_{21} x_1$ Transformation d'une boucle propre $x_2 = \dfrac{t_{21} t_{10}}{1 - t_{11}} x_0$	x_0 t_{10} x_1 t_{11} t_{21} x_2 x_0 $\dfrac{t_{21} t_{10}}{1 - t_{11}}$ x_2	x_0 t_{10} + + t_{11} x_1 t_{21} x_2 x_0 $\dfrac{t_{21} \cdot t_{10}}{1 - t_{11}}$ x_2

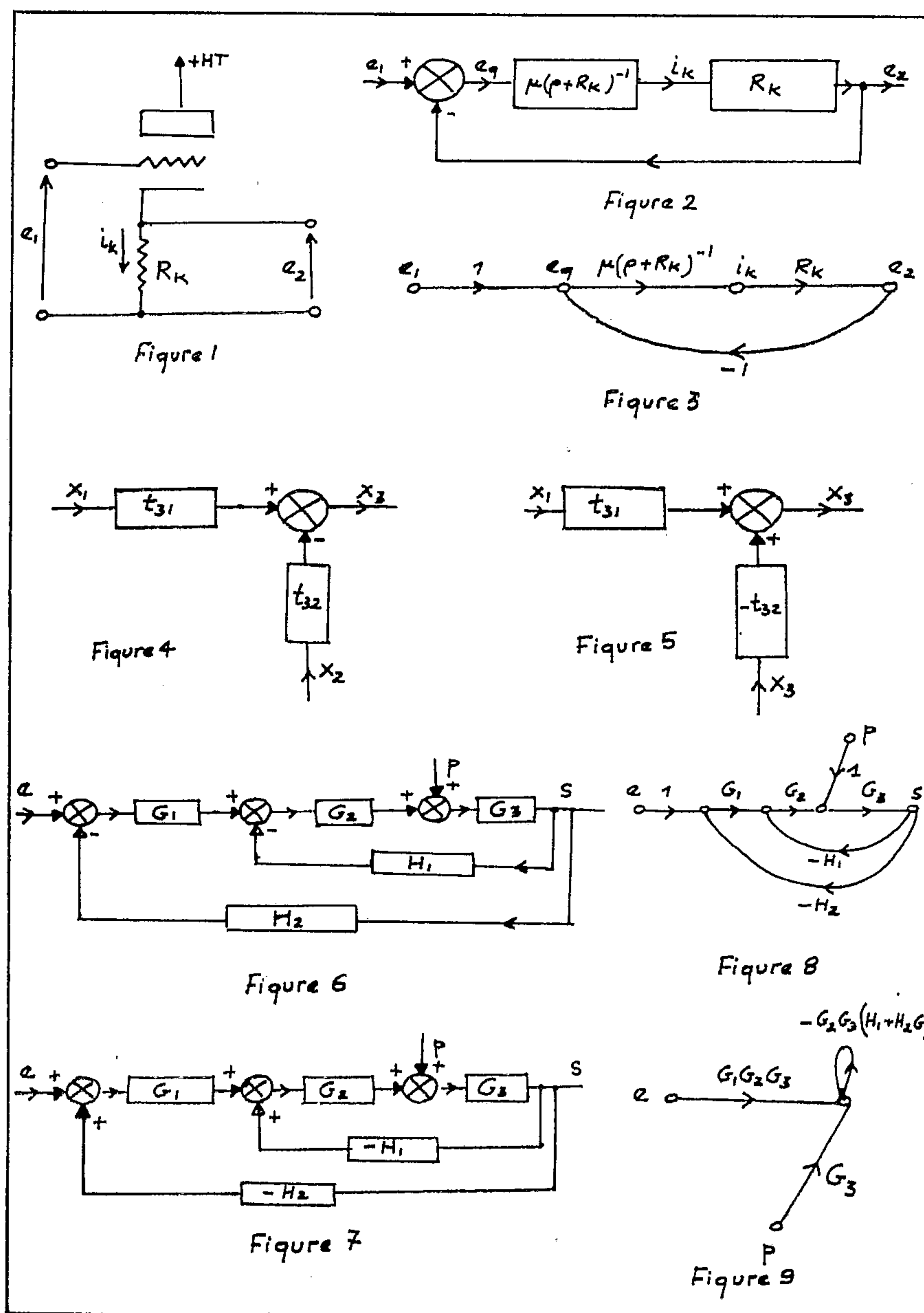
cascade $G_1 G_2 G_3$ et les deux boucles de contre-réaction $G_2 G_3 H_1$ et $G_1 G_2 G_3 H_2$, on en déduit

$$T_1 = \frac{s}{e} = \frac{G_1 G_2 G_3}{1 + H_1 G_2 G_3 + H_2 G_1 G_2 G_3}.$$

De la même manière, on obtiendrait

$$T_2 = \frac{s}{p} = \frac{G_3}{1 + H_1 G_2 G_3 + H_2 G_1 G_2 G_3}.$$

Une deuxième méthode consisterait à construire le graphe de transfert de la figure 8 à partir du schéma-bloc de la figure 7 en appliquant les



règles du tableau I. Après réduction, on obtient à partir du graphe de la figure 8, celui de la figure 9. Il est alors très simple de déduire les expressions de T_1 et de T_2.

(*) Séance du 27 février 1961.

(*Division d'Électronique, Institut technologique de l'Aéronautique de Sao-José-dos-Campos, S. P., Brésil.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Application des spectres de réflexion infrarouge pour la détermination des constantes optiques de liquides dans les régions de très forte absorption.* Note (*) de Mme **Mireille Cameo**, présentée par M. Jean Lecomte.

Mise au point d'une méthode proposée précédemment pour la mesure des indices de réfraction et d'absorption à l'intérieur de très fortes bandes d'absorption. Application au chloroforme, au tétrachlorure de carbone, au sulfure de carbone et au tétrachloroéthane.

Introduction. — Poursuivant des mesures d'indices antérieures [1] et [2], nous nous proposons maintenant de calculer, à l'aide de deux séries de spectres de réflexion obtenus dans des conditions différentes, l'indice de réfraction et l'indice d'absorption à l'intérieur des très fortes bandes d'absorption, situées entre 6 et 15 μ, du sulfure de carbone, du chloroforme, du tétrachlorure de carbone et du tétrachloro-1.1.2.2 éthane.

Il n'est plus possible ici de négliger le coefficient d'absorption $\varkappa$ dans les formules reliant le pouvoir réflecteur R et l'indice de réfraction n. De même, nous ne pouvons plus généralement enregistrer le spectre de réflexion du liquide à l'air libre, à cause de la couche de vapeur qui le surmonte à la température ambiante, et qui introduit une absorption impossible à connaître. Pour nous permettre d'obtenir les deux inconnues cherchées, n et $\varkappa$, nous avons mesuré le pouvoir réflecteur du liquide étudié tout d'abord à travers une lamelle de bromure de potassium, ensuite à travers une lamelle de bromoiodure de thallium. Ces substances, toutes deux transparentes dans la région étudiée, présentent des valeurs d'indice de réfraction assez éloignées pour permettre le calcul.

Mode opératoire et calcul. — Nous avons enregistré, sous une incidence sensiblement normale, grâce au système de miroirs adapté au laboratoire sur un spectrographe Perkin-Elmer 112 à prisme de NaCl, le spectre de réflexion du liquide à travers la lamelle de KRS 5 d'indice n_1 et le spectre de réflexion de la lamelle seule. Soit A_1 le rapport des élongations mesurées à chaque longueur d'onde en présence et l'absence du liquide d'indices n_3 et $\varkappa$, nous pouvons écrire, dans les conditions de l'expérience :

$$(1a)\qquad n_3^2+\varkappa^2+n_3\left[n^2+1-\frac{4n_1(n_1^2+1)}{n_1^2+1-A_1(n_1-1)^2}\right]+n_1^2=0.$$

De même, après avoir mesuré le pouvoir réflecteur du liquide étudié à travers une lamelle de KBr d'indice n_2, nous posons

$$(1b)\qquad n_3^2+\varkappa^2+n_3\left[n_2^2+1-\frac{4n_2(n_2^2+1)}{n_2^2+1-A_2(n_2-1)^2}\right]+n_2^2=0$$

Ce système d'équation nous donne :

$$(2)\qquad n_3=\frac{n_1^2-n_2^2}{\dfrac{4n_1(n_1^2+1)}{n_1^2+1-A_1(n_1-1)^2}-\dfrac{4n_2(n_2^2+1)}{n_2^2+1-A_2(n_2-1)^2}-(n_1^2-n_2^2)}.$$

Connaissant n_3, nous pouvons obtenir $\varkappa$ grâce aux équations (1).

Les figures 1, 2, 3 et 4 résument les résultats obtenus par cette méthode pour les bandes de $CHCl_3$ (760 cm^{-1}), de CCl_4 (762, 784 cm^{-1}), de CS_2 (1520 cm^{-1}) et de $C_2H_2Cl_4$ (740, 756 et 798 cm^{-1}) (nous avons indiqué sur chaque croquis la largeur de fente dans le spectre). Sur la figure 4, nous

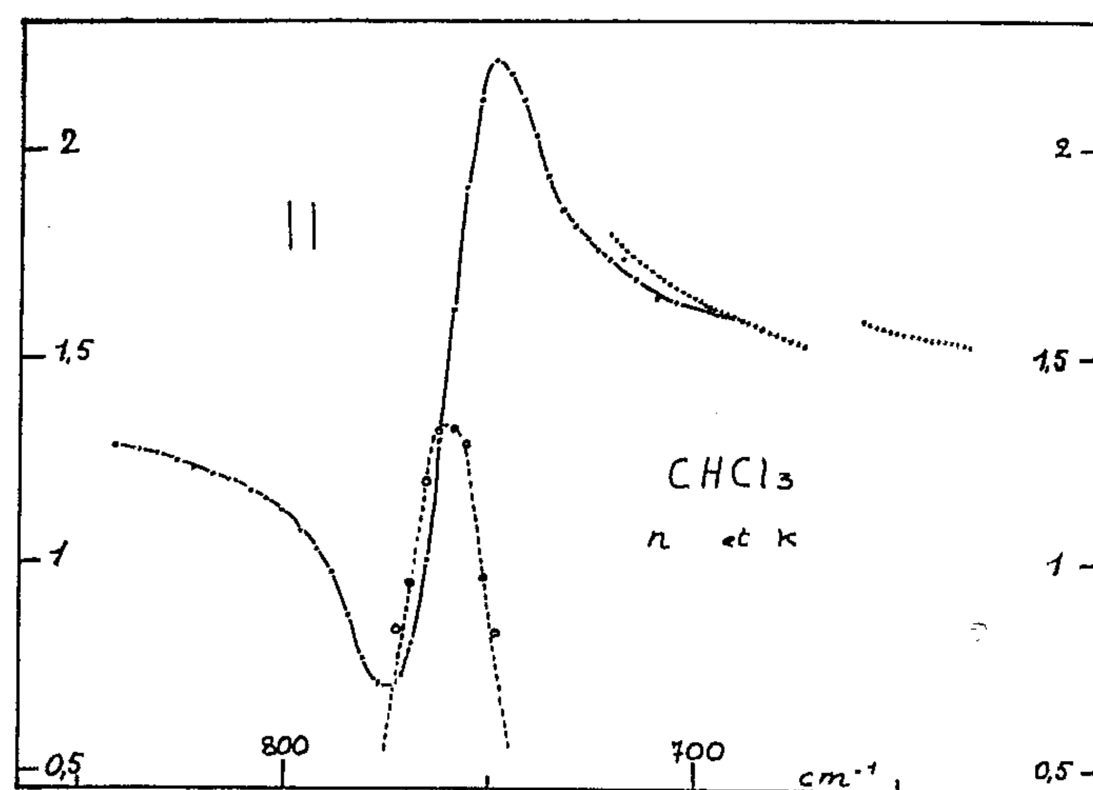


Fig. 1. — Indice de réfraction et indice d'absorption de $CHCl_3$.
(La courbe en pointillé représente les résultats de Mme Vincent-Geisse.)

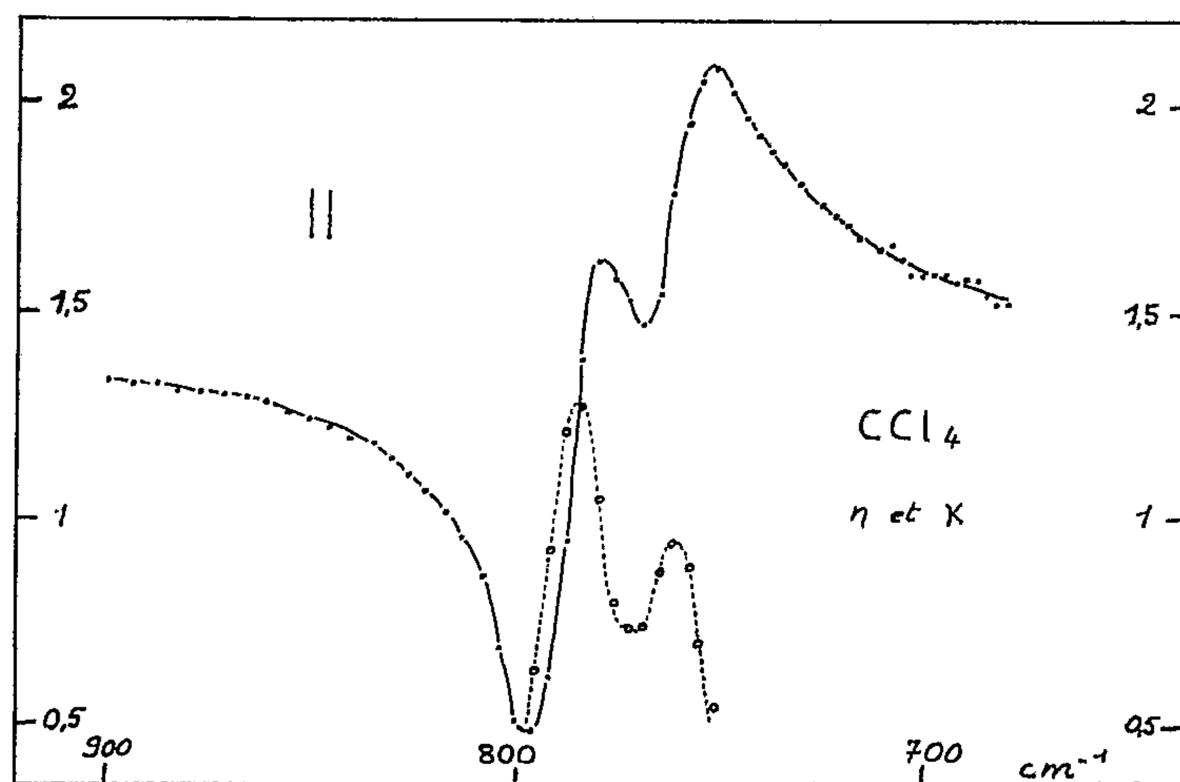


Fig. 2. — Indice de réfraction et indice d'absorption de CCl_4.

n'avons pas tracé la courbe donnant le coefficient d'absorption. En effet, les formules (1) nous donnent $\varkappa^2$ et, pour une valeur de $\varkappa$ inférieure à 0,5, la précision est illusoire. Sur la figure 1, nous reproduisons en pointillé les résultats obtenus par Mme Vincent-Geisse, de 650 à 700 cm^{-1} par la méthode interférentielle. Ces résultats représentent une correction de ceux qui avaient été publiés auparavant dans la même région et qui ne tenaient pas compte de l'anomalie produite par la bande de 667 cm^{-1} [3].

A la précision des mesures dans cette région, les deux séries de nombres se présentent en accord satisfaisant.

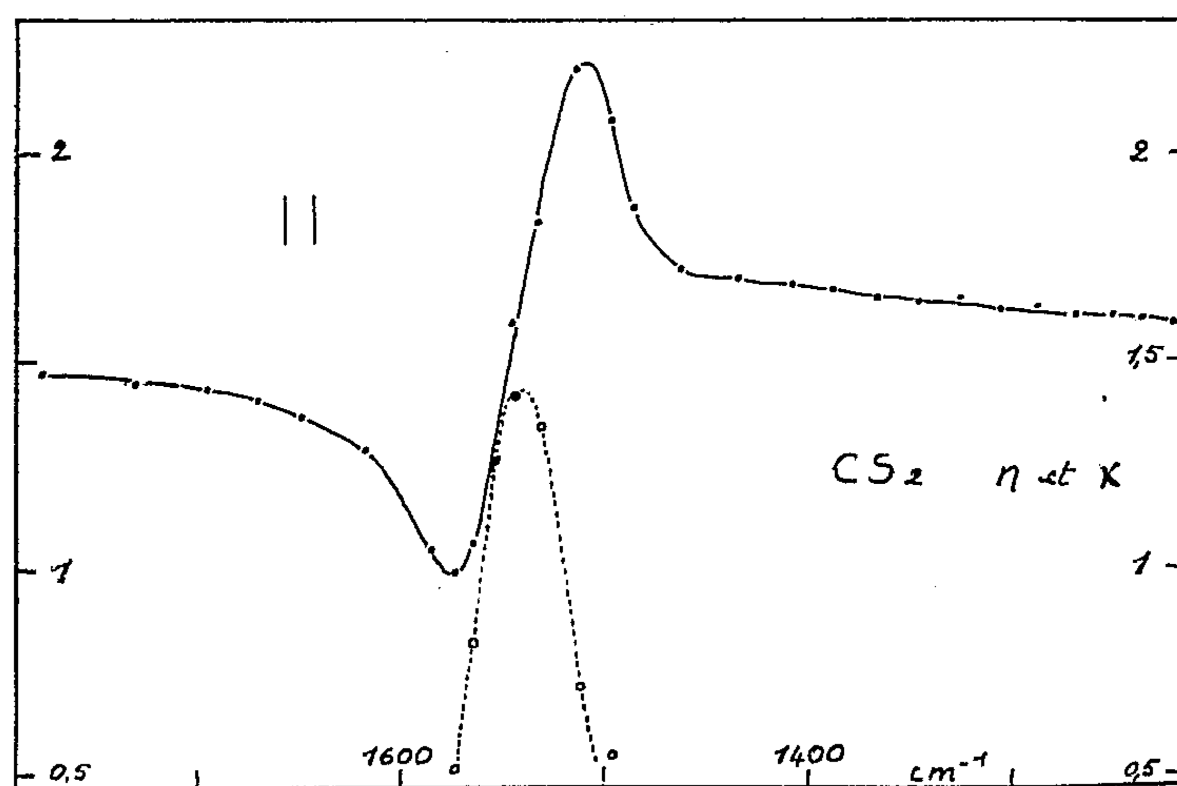


Fig. 3. — Indice de réfraction et indice d'absorption de CS_2.

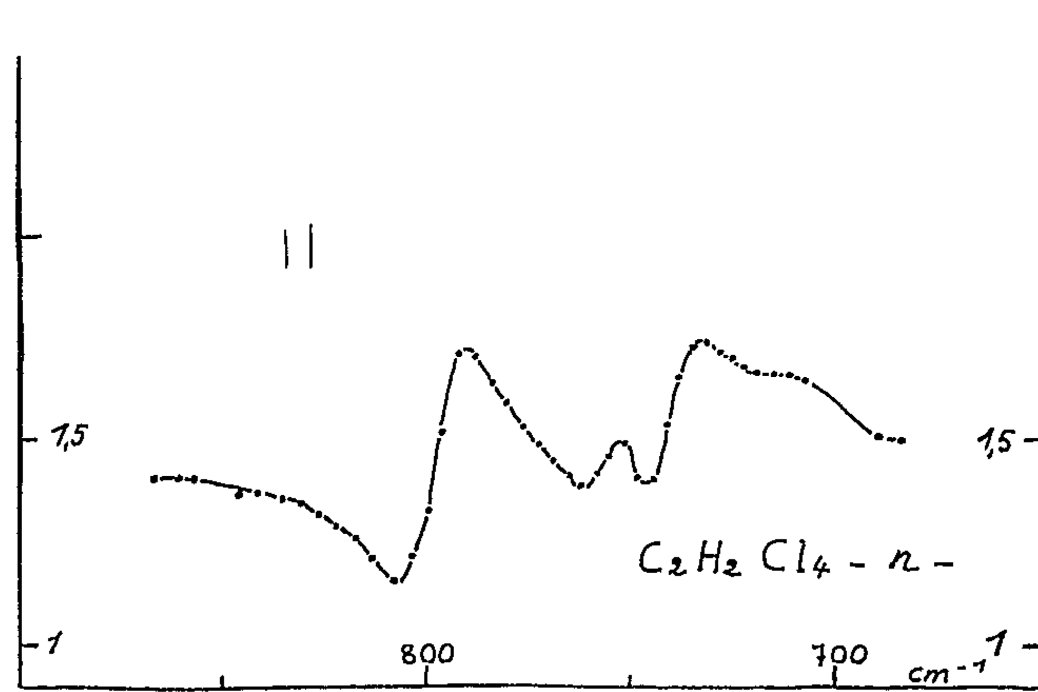


Fig. 4. — Indice de réfraction de $C_2H_2Cl_4$.

Conclusion. — Ainsi, par des mesures simples de pouvoir réflecteur sous une incidence normale, sans calculs complexes, sans hypothèses théoriques sur les modes de vibration et sur l'état moléculaire, nous pouvons calculer les valeurs de n et $\varkappa$ à l'intérieur de bandes très intenses.

Une publication ultérieure indiquera les conclusions théoriques que ces résultats peuvent apporter.

(*) Séance du 27 février 1961.

(1) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1642.

(2) *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2761.

(3) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 577 et *Revue d'Optique*, 37, 1958, p. 295.

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Étude des oxhydriles de l'hydroxyde de strontium octohydraté cristallisé par la diffusion Raman et l'absorption infrarouge.* Note (*) de M[lle] **Élisabeth Drouard**, présentée par M. Jean Lecomte.

Les résultats obtenus par les deux méthodes s'accordent avec les hypothèses faites sur l'orientation des liaisons OH. On fait une hypothèse pour l'attribution des bandes larges.

L'hydroxyde de strontium octohydraté, $Sr(OH)_2$, $8 H_2O$, cristallise dans le système quadratique. Sa structure a été déterminée par Smith [1] à l'aide des rayons X et Krishnamurti [2] a étudié le spectre Raman de la poudre.

Nous avons repris l'étude de la diffusion Raman sur des monocristaux et enregistré leur courbe d'absorption dans l'infrarouge dans la région de 3 000 cm^{-1}.

Diffusion Raman. — Les cristaux ont été taillés en forme de parallélépipèdes dont l'un des axes principaux était l'axe quaternaire du cristal, les deux autres étant, soit les côtés de la maille, soit les directions à 45° de ces côtés, suivant les cristaux utilisés.

Les cristaux qu'on avait obtenus étant trop petits, on n'a observé que deux raies nettes (qui correspondent aux deux raies indiquées très fortes par Krishnamurti) :

une raie de basse fréquence à 231,6 cm^{-1};

une raie de haute fréquence à 3 489,6 cm^{-1}.

On a observé en outre, sur quelques plaques, des bandes très larges vers 2 900 cm^{-1}, correspondant vraisemblablement aux vibrations des molécules d'eau.

La raie 3 489,6 cm^{-1} est très forte dans l'un des cas, c'est une raie totalement symétrique de type A_{1g} pour laquelle $\varepsilon_{ZZ} \gg \varepsilon_{XX}$ (OZ étant l'axe quaternaire); elle peut être attribuée à l'oscillation de l'oxhydrile OH alcalin. Sa fréquence élevée montre que l'oxhydrile est presque libre. Les atomes d'oxygène des groupes OH étant disposés en chaînes parallèles à l'axe quaternaire et distants les uns des autres de 2,9 Å, on peut supposer que les liaisons O—H sont aussi parallèles à l'axe, l'hydrogène lié à un oxygène étant attiré par l'oxygène suivant, mais sans former de liaison hydrogène, car la distance O—O reste trop grande.

Absorption infrarouge. — On a taillé des lames minces parallèles ou perpendiculaires à l'axe quaternaire; dans le premier cas, on observait, avec un rayonnement polarisé, deux spectres d'absorption différents, suivant que la polarisation était parallèle ou perpendiculaire à l'axe; dans le second cas, l'absorption était la même dans toutes les directions, mais on pouvait, en inclinant la lame, faire apparaître les particularités du spectre obtenu avec une polarisation parallèle à l'axe.

On a fait aussi le spectre de la poudre, qui ne donnait pas d'indications sur l'orientation, mais permettait d'avoir une épaisseur plus faible et, par conséquent, des minimums de transmission plus nets.

On observe :

Une bande étroite vers 3 485 cm^{-1}, qui se manifeste lorsque le rayonnement est polarisé parallèlement à l'axe;

une bande large et dissymétrique (donc probablement multiple) vers 3 350 cm^{-1} qui apparaît dans les deux spectres;

une région étendue d'absorption (entre 2 400? et 2 900? cm^{-1}), pour laquelle l'absorption est plus forte perpendiculairement à l'axe.

Comme la raie Raman à 3 489,6 cm^{-1}, la première bande peut être attribuée à la vibration de l'oxhydrile alcalin; les valeurs rapprochées des deux nombres d'ondes indiquent que le couplage entre les oxhydriles n'est pas très fort. Cette bande est de type A_{2u}, sa polarisation s'accorde avec l'hypothèse faite sur l'orientation des liaisons O—H.

Les autres bandes sont dues aux molécules d'eau. Nous supposerons que les liaisons O—H de ces molécules apparaissent orientées vers les atomes d'oxygène les plus proches; on trouve, pour chaque molécule d'eau, une distance O_{H_2O} —H ... O_{OH} de 2,69 Å, une distance O_{H_2O} —H ... O_{H_2O} de 2,84 Å pour l'une des familles de molécules d'eau et de 2,90 Å pour l'autre.

Comme les molécules de l'une des familles sont situées dans des plans à peu près perpendiculaires à l'axe, et que celles de l'autre famille ont une liaison OH à peu près parallèle et l'autre à peu près perpendiculaire à l'axe, on peut supposer que la première famille est responsable de la région d'absorption polarisée au-dessous de 2 900 cm^{-1} et que la seconde provoque l'apparition de la bande large à 3 350 cm^{-1}. Cette hypothèse, qui rend compte de la polarisation des bandes, n'explique pas pourquoi les fréquences et les largeurs des bandes sont si différentes.

Mais les molécules d'eau étant nettement dissymétriques, on peut penser qu'il est possible de considérer séparément leurs deux oxhydriles. Les liaisons O_{H_2O} —H ... O_{OH} des deux familles, qui sont presque perpendiculaires à l'axe et les plus courtes, seraient à l'origine de la large région d'absorption. Les liaisons O_{H_2O} —H ... O_{H_2O} qui sont, les unes parallèles, et les autres perpendiculaires à l'axe et qui forment des cycles comprenant quatre atomes d'oxygène correspondraient à la bande multiple vers 3 350 cm^{-1}, qui apparaît dans les deux spectres.

Une comparaison avec l'hydroxyde de baryum octohydraté, dont l'étude est en cours, permettra peut-être de préciser cette interprétation.

(*) Séance du 27 février 1961.

(1) H. G. Smith, *Acta Cryst.*, 6, 1953, p. 604-609.

(2) D. Krishnamurti, *Proc. Ind. Acad. Sc.*, A, 50, nº 4, 1959, p. 223-253.

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — *Mesure de la variation du temps de relaxation longitudinale* (T_1) *des protons du chloroforme en fonction du champ magnétique directeur.* Note de M. **Henri Ottavi**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'utilisation d'un appareillage fonctionnant en champ faible a permis de mesurer la variation du T_1 des protons du chloroforme. On en déduit la valeur des paramètres intervenant dans le calcul des temps de relaxation.

1. *Introduction.* — Nous nous plaçons dans le cas examiné par J. Winter (1) : la relaxation de spin I est causée par interaction scalaire avec d'autres spins S, interaction caractérisée par un temps de corrélation important τ. Dans le chloroforme les spins I sont les protons, les spins S les noyaux de chlore. Les temps de relaxation T_1 et T_2 des spins I dépendent alors de la fréquence de Larmor, autrement dit du champ directeur h :

$$\frac{1}{T_1} = \mathrm{DD} + \frac{2}{3} J^2 S(S+1) \frac{\tau}{1+(\omega_I - \omega_S)^2 \tau^2}, \qquad (1)$$

$$\frac{1}{T_2} = \mathrm{DD} + \frac{1}{3} J^2 S(S+1) \left[\tau + \frac{\tau}{1+(\omega_I - \omega_S)^2 \tau^2}\right]; \qquad (2)$$

DD, terme indépendant du champ directeur dû à une interaction dipôle-dipôle;

S, spin du noyau de chlore = 3/2;

ω_I, ω_S, pulsations de Larmor des protons et des noyaux de chlore, proportionnelles au champ directeur h;

J, intensité de l'interaction scalaire entre les protons et les noyaux de chlore d'une molécule de chloroforme;

τ, temps de corrélation caractérisant cette interaction.

Dans le cas du chloroforme, et pour les valeurs de champ directeur habituellement utilisées en résonance nucléaire, le terme $(\omega_I - \omega_S)^2 \tau^2$ est très grand, on n'observe pas de variation de T_1 et T_2 en fonction de h. Nous avons pu mettre le phénomène en évidence en opérant dans des champs de l'ordre du gauss.

2. *Méthode de mesure.* — Le dispositif à circulation de liquide est presque identique à celui qui est décrit dans (2), mais ici le liquide, après polarisation dans l'électroaimant (champ H_e) peut emprunter deux trajets pour arriver au spectrographe proprement dit :

— soit un trajet « direct » (2 à 3 s, selon le débit);

— soit un trajet « long » qui comprend un récipient de volume V = 270 cm³. Le liquide se dépolarise en partie dans ce récipient qui est situé dans un champ magnétique continu h réglable. h peut varier de 0,45 gauss (valeur du champ terrestre) à 20 gauss environ.

Soient alors T'_1 et T''_1 les valeurs du temps de relaxation pour deux valeurs

du champ h' et h''. Le liquide séjournant le temps V/D dans ce champ, les signaux observés sont proportionnels à la polarisation restante :

$$\frac{s'}{s''} = \exp\left[-\frac{V}{D}\left(\frac{1}{T'_1} - \frac{1}{T''_1}\right)\right].$$

On peut donc mesurer facilement la variation de $1/T_1$.

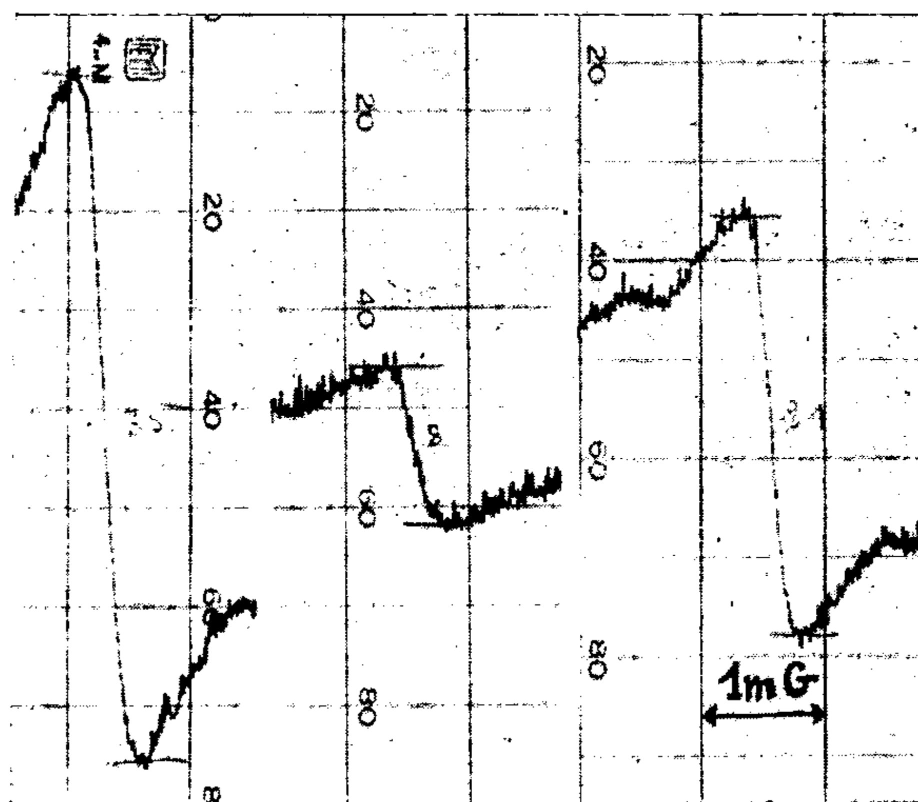


Fig. 1. — Raies de dispersion obtenues avec une sensibilité constante :
a. trajet direct (h = 0,45 gauss champ terrestre local);
b. trajet long (h = 0,45 gauss);
c. trajet long (h = 21 gauss).

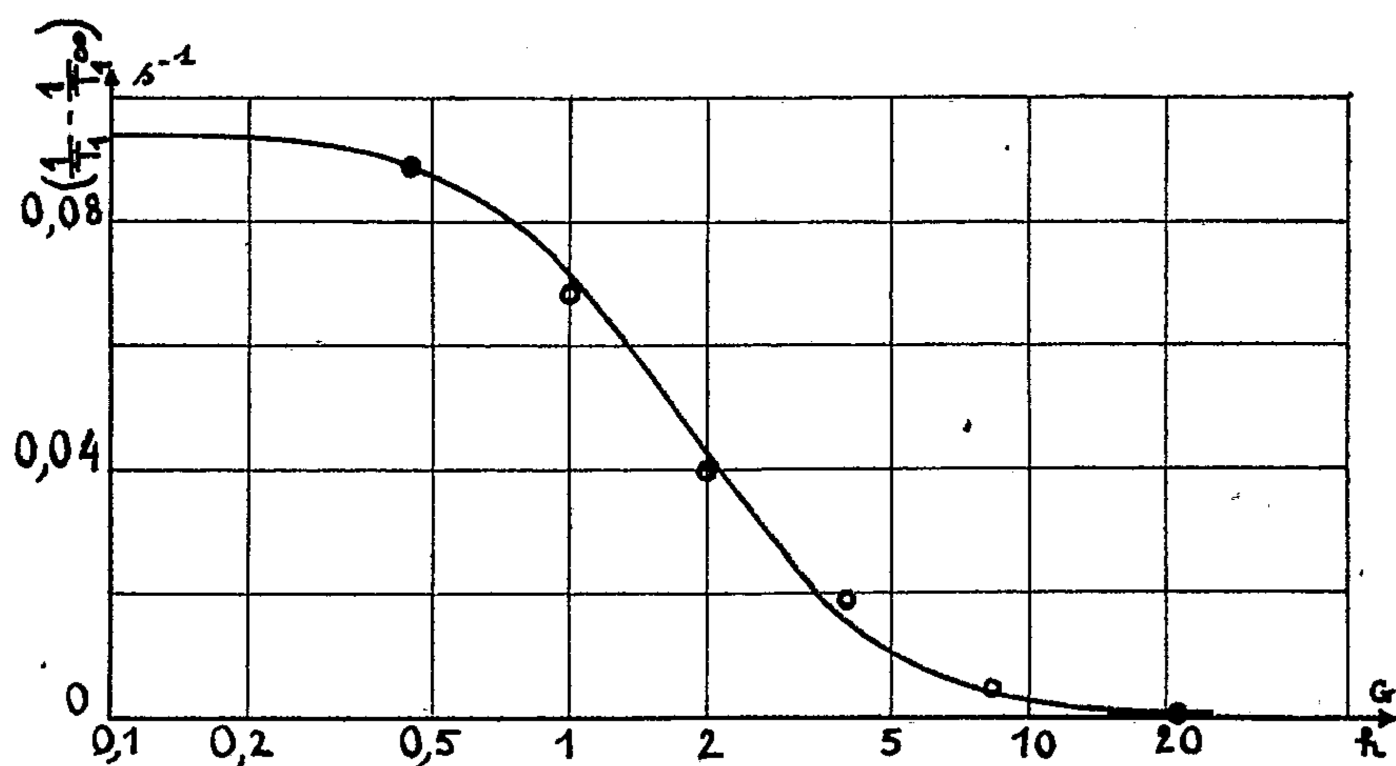


Fig. 2. — Courbe représentant les variations de $1/T_1$ en fonction du champ h. Pour ne pas surcharger le graphique, on n'a pas reproduit tous les points expérimentaux obtenus. La courbe est d'équation

$$\Delta\left(\frac{1}{T_1}\right) = \frac{0,094}{1 + \left(\dfrac{h}{1,8}\right)^2}.$$

La formule (1) peut s'écrire

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T^{\infty}} + \frac{A}{1+\left(\frac{h}{h_0}\right)^2} \quad (T_1^{\infty}, \text{ temps de relaxation en champ fort}).$$

La mesure des variations de $1/T_1$ permet de calculer les constantes A et h_0, d'où l'on déduit les valeurs de J et τ.

D'autre part, en comparant les signaux obtenus par le trajet direct et par le trajet long (en donnant à h la valeur 0,45 gauss), on obtient la valeur de T_1 dans le champ terrestre. Ceci permet de calculer T_1^{∞}.

3. *Résultats.* — On a constaté que, tandis que la partie constante ($1/T_1^{\infty} = DD$) dépendait énormément de la quantité d'oxygène dissous, la partie variable n'en dépendait apparemment pas.

Pour le liquide le plus pur qu'on ait pu obtenir, les résultats ont été les suivants :

$$T_1^{\infty} = 28 \text{ s}, \quad \frac{J}{2\pi} = 6{,}4 \text{ Hz}, \quad \tau = 23\ \mu\text{s}.$$

En appliquant la formule (2) on trouve pour T_2 en champ fort :

$$T_2^{\infty} = 12 \text{ s}.$$

Ces valeurs sont à comparer aux résultats donnés par Winter :

$$T_1^{\infty} = 42 \text{ s}, \quad T_2^{\infty} = 10 \text{ s}, \quad \frac{J}{2\pi} = 5{,}5 \text{ Hz}, \quad \tau = 17{,}4\ \mu\text{s}.$$

(1) J. M. WINTER, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1346.
(2) H. BENOIT et H. OTTAVI, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2708.

(*Laboratoire d'Électronique et Radioélectricité de la Sorbonne,*
B. P. n° 9, *Fontenay-aux-Roses, Seine.*)

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — *Influence d'un champ extérieur sur la résonance nucléaire des noyaux du fer 57 dans un champ local du grenat d'yttrium et de fer.* Note (*) de M. **Claude Robert**, présentée par M. Francis Perrin.

Nous avons étudié la résonance nucléaire des noyaux de ^{57}Fe dans le champ local des sites du grenat d'yttrium et de fer après avoir chassé les parois de Bloch par un champ magnétique statique.

On a observé que la fréquence de résonance nucléaire dans le champ local des corps ferromagnétiques était insensible à l'action d'un champ extérieur [1]. L'effet d'un champ statique H_0 est simplement de déplacer les parois de Bloch, le champ à leur niveau restant toujours nul. Il n'y a donc pas de variation de la fréquence de résonance, puisque seuls les noyaux situés dans les parois sont observés, le champ de radiofréquence H_1^* effectivement vu par ces noyaux est environ 1000 fois plus intense que le champ de radiofréquence appliqué. Cependant pour un corps isolant on peut encore prévoir un effet d'augmentation du champ de radiofréquence lorsque le champ H_0 est suffisamment fort pour chasser toutes les parois.

Considérons un échantillon sphérique soumis à un champ extérieur H_0, à son champ démagnétisant $H_D = 4\pi M_s/3$, au champ de radiofréquence H_1 de fréquence ω perpendiculaire à H_0 (et au champ d'anisotropie H_A).

L'aimantation électronique s'oriente suivant $\vec{H} = \vec{H}_0 + \vec{H}_A + \vec{H}_1$: elle oscille donc à la fréquence ω de part et d'autre de $\vec{H}_0$, d'un angle $\alpha = H_1/(H_0 - H_D)$.

Cette rotation produit à l'emplacement des noyaux un champ oscillant à la fréquence ω et d'amplitude $H_1^* = \alpha\,[H_n - (H_0 - H_D)]$, si l'on suppose que le champ local H_n est négatif (orienté en sens inverse de l'aimantation).

Nous avons donc une augmentation du champ de radiofréquence dans le rapport

$$(1) \qquad \eta = \frac{H_1^*}{H_1} = \frac{H_n - (H_0 - H_D)}{H_0 + H_A} = \frac{H_n}{H_0 + H_A}$$

(H_n vaut plusieurs centaines de milliers de gauss).

L'augmentation du signal de résonance dans nos conditions d'observation a la même valeur, donc varie avec H_0.

Nous avons vérifié ces hypothèses dans le cas du grenat d'yttrium et de fer pour lequel nous avions déjà étudié les résonances de chacun des deux sites [2] en l'absence de champ extérieur.

L'échantillon utilisé a été préparé et taillé au Laboratoire du Magnétisme à Bellevue par MM. Makram et Berteaud respectivement.

La résonance des noyaux de ^{57}Fe, dans le champ local des sites *d* du grenat a été étudiée par écho de spin à 4,2° K pour des champs H_0 de 0 à 10^4 gauss, les parois étaient chassées pour un champ d'environ 1000 gauss.

La raie de résonance possède la même largeur inhomogène pour les spins situés dans les parois de Bloch ([2]) que pour les spins hors des parois soit 12 μs pour la largeur à mi-hauteur de l'écho (environ 120 gauss).

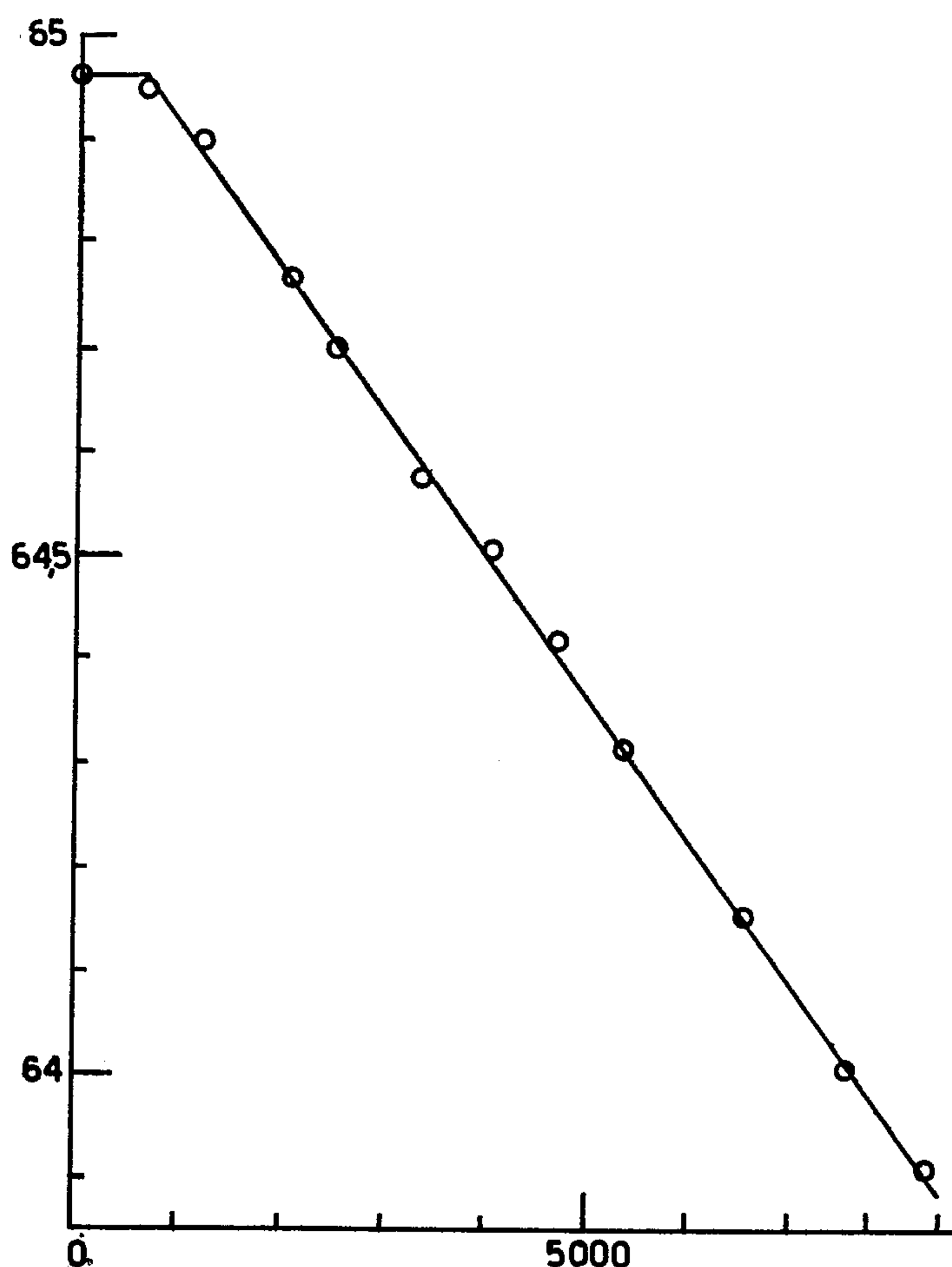


Fig. 1. — Fréquence de résonance (MHz) en fonction du champ (gauss). La droite est la courbe théorique $\omega = \gamma [H_n - (H_0 - H_D)]$.

Variation de l'amplitude du signal et de la fréquence de résonance. — L'amplitude du signal varie bien suivant la formule (1).

Lorsque le champ H_0 est supérieur à 1000 gauss la fréquence de résonance diminue lorsqu'on augmente le champ (le champ local est négatif). Les points expérimentaux sont en bon accord avec la détermination du rapport gyromagnétique γ du ^{57}Fe par Ludwig et Woodbury ([3]). Sur la figure 1 nous avons représenté la droite :

$$\omega = \gamma [H_n - (H_0 - H_D)],$$

où γH_n est la fréquence de résonance dans les parois.

Temps de relaxation. — Les temps de relaxation T_1 et T_2 mesurés vérifient $T_1 = (1/2) T_2$ pour chaque valeur du champ H_0 (*fig.* 2).

Cette relation a été prévue théoriquement par Moriya (4) en supposant que la relaxation s'effectue par les ondes de spin, et que les processus efficaces font intervenir une seule onde de spin.

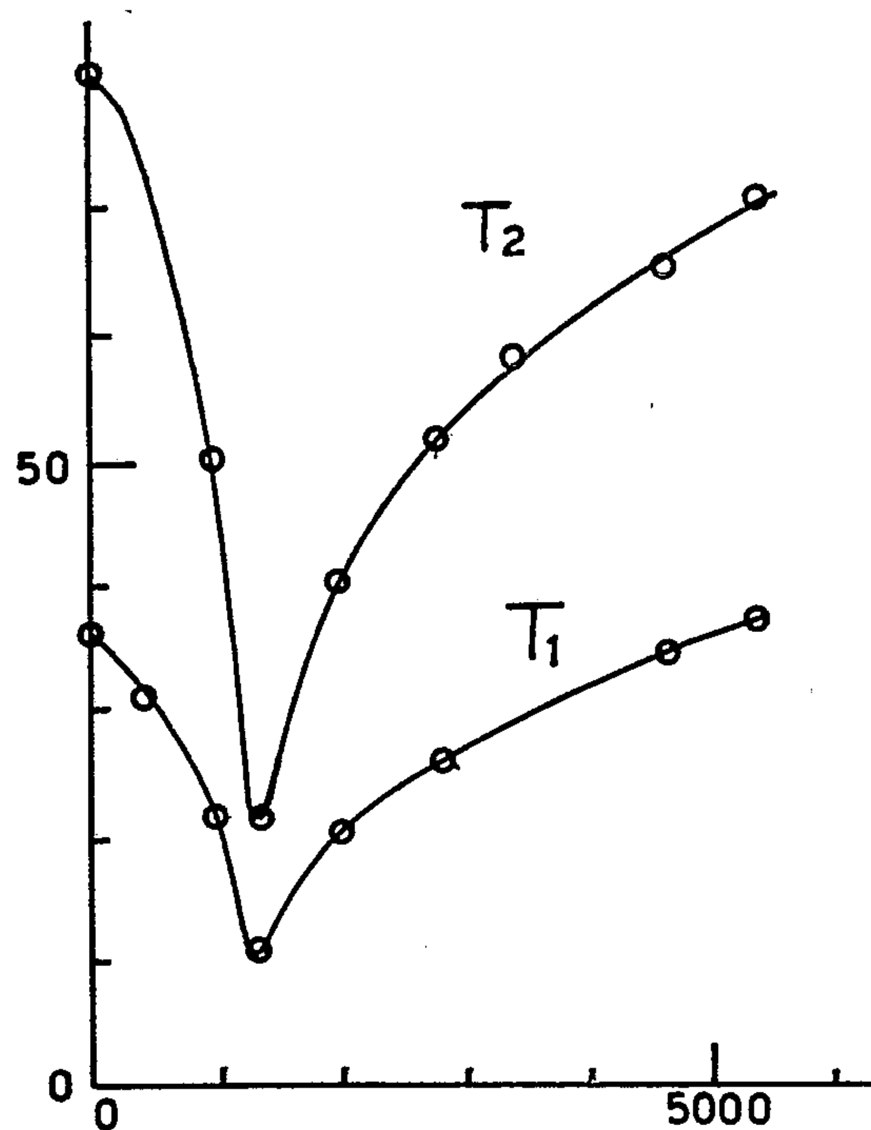


Fig. 2. — Temps de relaxation T_1 et T_2 (ms) en fonction du champ (gauss).

Pour les champs H_0 supérieurs à 1200 gauss, lorsque toutes les parois sont chassées, l'augmentation des temps de relaxation en fonction de H_0 s'interprète qualitativement par un déplacement du spectre des ondes de spin vers les fréquences élevées.

(*) Séance du 27 février 1961.

(1) A. M. Portis et A. C. Gossard, *J. Appl. Phys.*, 31, 1960, p. 2055.
(2) C. Robert, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2684.
(3) G. W. Ludwig et H. H. Woodbury, *Phys. Rev.*, 117, 1960, p. 1286.
(4) T. Moriya, *Progress Theoretical Phys.*, 16, 1956, p. 641.

RADIOACTIVITÉ. — *Dosage de l'uranium et du thorium dans les minerais radioactifs par spectrométrie* γ. Note (*) de MM. **Louis Avan** et **Paul Keller**, transmise par M. Francis Perrin.

Cette seconde Note a pour but de préciser la nature des problèmes traités sur ordinateur électronique à partir des données expérimentales précédemment analysées. A condition d'utiliser dans les mesures, des échantillons radioactifs de masse inférieure à 400 mg, l'influence de l'autoabsorption apparaît négligeable.

Les calculs de corrélations et régressions linéaires utilisés dans l'analyse des résultats spectrométriques sont décrits dans la Note PF. CR 3 de la Bibliothèque I.B.M. 704 (1). Les formules ainsi obtenues doivent permettre des analyses rapides d'échantillons sans nouveau recours à l'ordinateur.

Calcul n° 1. — Nous effectuons une analyse de corrélations et régressions linéaires portant sur les séries de variables

$$A_0'^i,\quad B_0'^i\quad \ldots,\quad H_0'^i,\quad U^i,\quad Th^i.$$

L'analyse de régression aura pour but de déterminer les solutions (au sens des moindres carrés) des équations

$$a A_0'^i + b B_0'^i + \ldots + h H_0'^i = U^i$$

et

$$a' A_0'^i + b' B_j'^i + \ldots + h' H_0'^i = Th^i.$$

Ceci pour $i = 1, \ldots, 47$, c'est-à-dire pour tous les échantillons sauf l'échantillon 48 qui ne contient que du mésothorium. Il est intéressant de grouper les cas d'équilibre et de non-équilibre radioactif, l'équilibre étant considéré comme un cas particulier de déséquilibre; et nous n'avons aucun moyen de vérifier si les sources employées sont exactement en équilibre. La formule ainsi trouvée a l'avantage d'être applicable en toutes circonstances.

Les fonctions linéaires donnant les pourcentages en uranium et en thorium sont, dans ce cas :

$$(1)\qquad \begin{aligned} U = &- 0{,}047\,A_0 - 0{,}254\,B_0 - 0{,}140\,C_0 + 0{,}464\,D_0 \\ &+ 0{,}095\,E_0 - 0{,}077\,F_0 - 1{,}976\,G_0 + 0{,}096\,H_0, \end{aligned}$$

$$(2)\qquad \begin{aligned} Th = &\ 0{,}026\,A_0 + 0{,}848\,B_0 - 0{,}011\,C_0 + 0{,}038\,D_0 \\ &- 2{,}571\,E_0 - 0{,}011\,F_0 + 6{,}133\,G_0 - 0{,}067\,H_0. \end{aligned}$$

Nous avons calculé les résidus δU et δTh représentant les différences entre les pourcentages en uranium et en thorium déduits d'analyses antérieures et les pourcentages donnés par les deux formes linéaires précédentes.

Les résidus relatifs aux corps 18, 20, 37, 46 pour l'uranium comme pour le thorium, s'écartent anormalement du reste de la distribution résiduelle, ce qui provient certainement d'erreurs dans les données admises

pour deux des substances utilisées dans la confection de ces échantillons. En les éliminant, on obtient de nouvelles formes linéaires plus précises :

(1*) $$U = -0,039A_0 - 0,304B_0 - 0,152C_0 + 0,499D_0 + 0,749E_0 - 0,069F_0 - 2,009G_0 + 0,086H_0,$$

(2*) $$Th = 0,013A_0 + 0,845B_0 - 0,001C_0 + 0,018D_0 - 3,148E_0 - 0,006F_0 + 6,191G_0 - 0,060H_0.$$

Calcul n° 2. — Nous effectuons le même calcul, après élimination des échantillons aberrants et dans le seul cas de l'équilibre radioactif, c'est-à-dire pour $i = 1, \ldots, 30$.

Les formes linéaires donnant l'uranium et le thorium dans ce cas :

(3) $$U = -0,077A_0 - 0,247B_0 + 0,038C_0 + 0,141D_0 - 0,360E_0 - 0,126F_0 - 2,293G_0 + 0,023H_0,$$

(4) $$Th = 0,112A_0 + 0,673B_0 - 0,081C_0 - 0,106D_0 - 0,444E_0 + 0,776F_0 + 4,760G_0 - 0,014H_0.$$

La comparaison des divers coefficients dans les calculs 1 et 2 traduit l'intervention de l'état d'équilibre.

Calcul n° 3. — Neuf échantillons ($i = 38, \ldots, 46$) sont des mélanges de radium et d'uranium en équilibre. Nous ajoutons dans le tableau des données spectrométriques relatives à l'échantillon i :

La teneur en radium Ra_i et la variable d_i caractéristique du degré de déséquilibre :

$$d_i = \frac{\text{Quantité de radium mesurée}}{\text{Quantité de radium correspondant à l'uranium (si équilibre réalisé)}}.$$

Nous cherchons à déterminer les coefficients de régression a_A, b_A, a_B, $b_B, \ldots,$ a_H, b_H des systèmes linéaires

$$A_0'^i = U^i(a_A + b_A d_i), \quad \ldots, \quad H_0'^i = U_i(a_H + b_H d_i).$$

Parmi les huit formules trouvées, trois permettent apparemment de calculer d en ordre de grandeur :

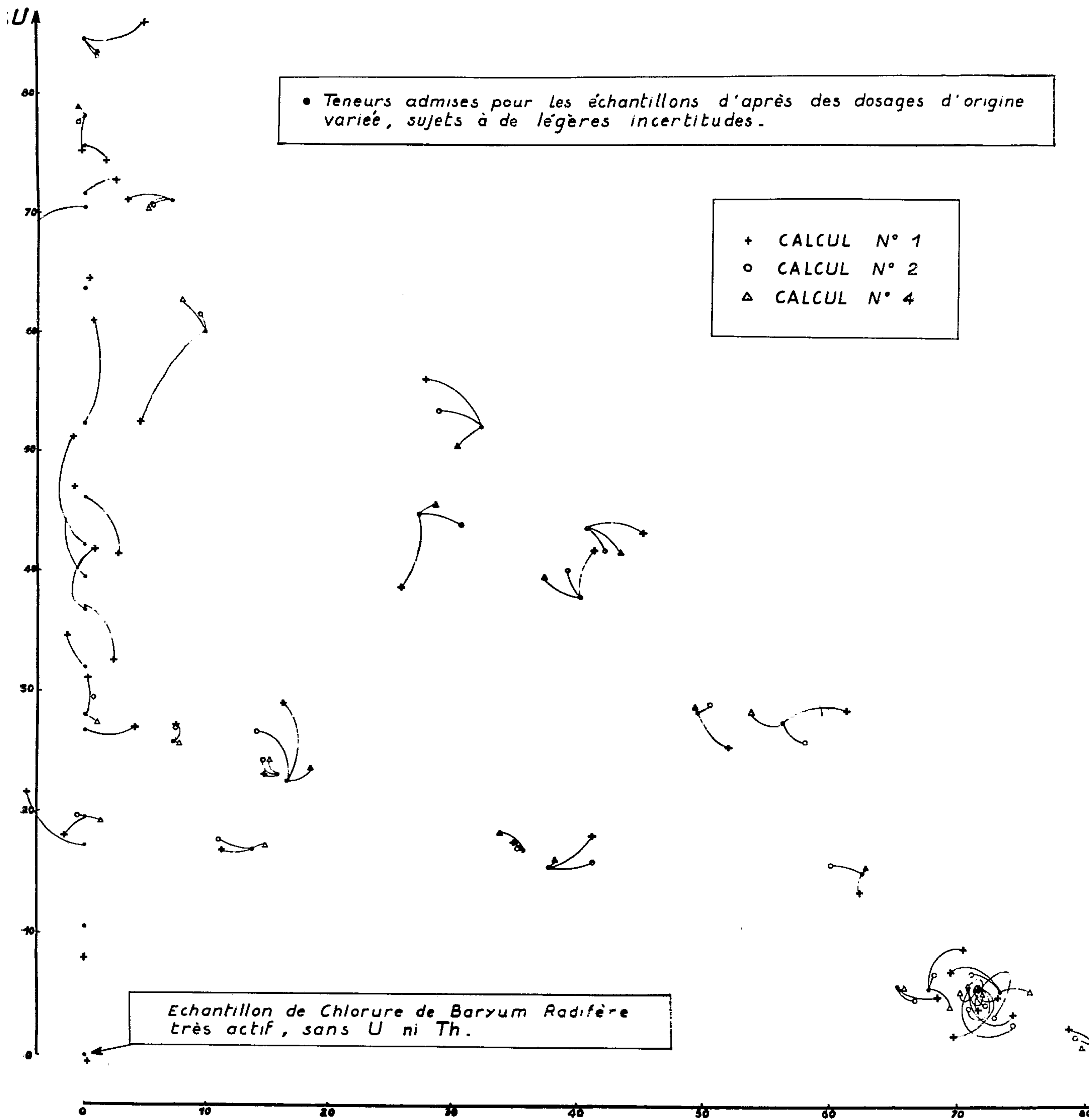
$$d = 0,04 \frac{C_0}{U} - 0,02; \qquad \text{écart-type : } 0,06;$$

$$d = 0,194 \frac{D_0}{U} - 0,28; \qquad \text{écart-type : } 0,08;$$

$$d = 0,04 \frac{H_0}{U} - 0,03; \qquad \text{écart-type : } 0,03.$$

Calcul n° 4. — Nous avons recherché des formules linéaires à partir de mesures sur lesquelles n'a pas été faite la correction d'absorption. Nous effectuons le même calcul de corrélations et de régressions linéaires permettant de déterminer les coefficients des formes linéaires en uranium et en thorium, mais cette fois non plus en fonction des $A_0'^i, \ldots, H_0'^i$, mais en fonction des

$$A_{n_i}'^i = K_A^i A_{n_i}^i, \quad \ldots, \quad H_{n_i}'^i = K_H^i H_{n_i}^i;$$


U
• Teneurs admises pour les échantillons d'après des dosages d'origine variée, sujets à de légères incertitudes.
+ CALCUL N° 1
o CALCUL N° 2
△ CALCUL N° 4
Echantillon de Chlorure de Baryum Radifère très actif, sans U ni Th.
0
10
20
30
40
50
60
70
80

n_i, indice caractérisant les mesures effectuées sur la masse la plus grande.

Les formules trouvées sont les suivantes :

$$(5)\quad U = -0,157A - 0,060B - 0,022C - 0,016D + 2,851E - 0,382F - 2,182G + 0,136H,$$

$$(6)\quad Th = 0,227A + 0,465B - 0,014C - 0,030D - 2,448E - 0,206F + 5,320G - 0,068H.$$

La figure 1 groupe les résultats obtenus par les différentes formules pour des échantillons de teneur variée en uranium et en thorium.

La comparaison des résidus δU et δTh dans les calculs 1 et 4 est favorable à cette dernière méthode : l'erreur due au phénomène d'autoabsorption est largement compensée par une meilleure précision statistique : les A_j^i, ..., H_j^i choisis se rapportent aux sources j de masses élevées et donc aux forts taux de comptage. Cependant, les masses ne doivent pas dépasser la limite supérieure de 400 mg, sous peine d'augmenter progressivement l'influence d'autoabsorption.

En résumé, l'analyse des données spectrométriques, pour un échantillon inconnu, pourra être ainsi conduite :

1. Application des formules du paragraphe 1 qui ne préjugent pas du degré de déséquilibre, de manière à connaître U et Th avec une précision moyenne.

2. Calcul du coefficient de déséquilibre (§ 3).

3. Si d est voisin de l'unité, détermination plus précise de l'uranium et du thorium par application des formules définies dans le cas de l'équilibre radioactif (§ 2 ou 4).

(*) Séance du 20 février 1961.

(1) *Bibliothèque* I. B. M. 704, Note PF. CR 3; *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1135.

(2) M. C. Bosc, *Diplôme d'Études supérieures de Physique*, Clermont, 1960; R. Mayet, *ibid.*; G. Roche, *ibid.*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de la structure cristalline de couches minces de nickel par diffraction électronique.* Note de Mme **Christiane Bonnelle** et Mlle **Françoise Jacquot**, présentée par M. Francis Perrin.

L'évolution, entre 20 et 600° C de la structure des couches minces polycristallines de nickel a été étudiée par diffraction et microscopie électroniques. L'existence d'une phase hexagonale est discutée.

Les couches minces de nickel, obtenues par évaporation thermique, montrent la structure cristalline cubique à faces centrées, caractéristique du métal massif. Cependant, on sait qu'une phase hexagonale compacte a pu être observée à partir d'échantillons préparés par pulvérisation cathodique (1), (2), ou, sous de très faibles épaisseurs, par évaporation thermique (3). J.-J. Trillat, L. Tertian, N. Terao et C. Lecomte (4) ont également observé une phase hexagonale en chauffant des couches de nickel préparées par évaporation thermique, dans un courant de gaz ammoniac. Ils ont expliqué son apparition par la formation d'un nitrure, mettant ainsi en doute l'existence réelle de la variété allotropique hexagonale compacte du nickel.

Pour essayer d'apporter des données nouvelles sur le problème, il nous a paru intéressant d'étudier la structure de couches minces de nickel obtenues par évaporation, puis chauffées sous vide dans l'enceinte d'un diffracteur électronique. Nous avons donc entrepris, au laboratoire de Chimie physique de la Faculté des Sciences de Paris, une étude systématique de l'évolution, entre 20 et 600° C, de la structure du nickel en couches polycristallines de 100 à 400 Å d'épaisseur, préparées, soit dans un montage annexe, soit dans l'enceinte même du diffracteur.

Méthode expérimentale. — Les évaporations ont été effectuées à raison d'environ 20 Å/s, sous une pression résiduelle d'air ou d'argon de 3 à 7.10^{-5} mm Hg, à partir de métal spectroscopiquement pur.

Dans le poste d'évaporation annexe, le nickel était déposé sur une face de clivage de sel gemme, ce qui permet d'obtenir, par simple dissolution du sel gemme, des couches sans support. Dans l'enceinte même du diffracteur, les dépôts étaient formés sur une mince pellicule de collodion.

La vitesse de chauffage des échantillons était de 30°/mn. L'évolution du diagramme de diffraction pouvait être, soit enregistrée, soit suivie à l'œil nu sur l'écran fluorescent. Des expériences similaires ont été faites à l'aide d'un microscope électronique et ont permis d'obtenir des micrographies des échantillons, ainsi que les diagrammes de diffraction correspondants.

Résultats. — A l'état initial les échantillons sont formés de grains très fins de l'ordre de 100 Å, désorientés les uns par rapport aux autres (*fig.* 1 *a* et 1 *b*).

Au cours du chauffage, à une température variant de 370 à 450° C, nous avons observé, dans tous les cas d'expérience, l'apparition d'une phase hexagonale compacte de paramètres :

$$a = 2{,}63 \pm 0{,}01\ \text{Å}; \qquad c = 4{,}32 \pm 0{,}02\ \text{Å}; \qquad \frac{c}{a} = 1{,}64.$$

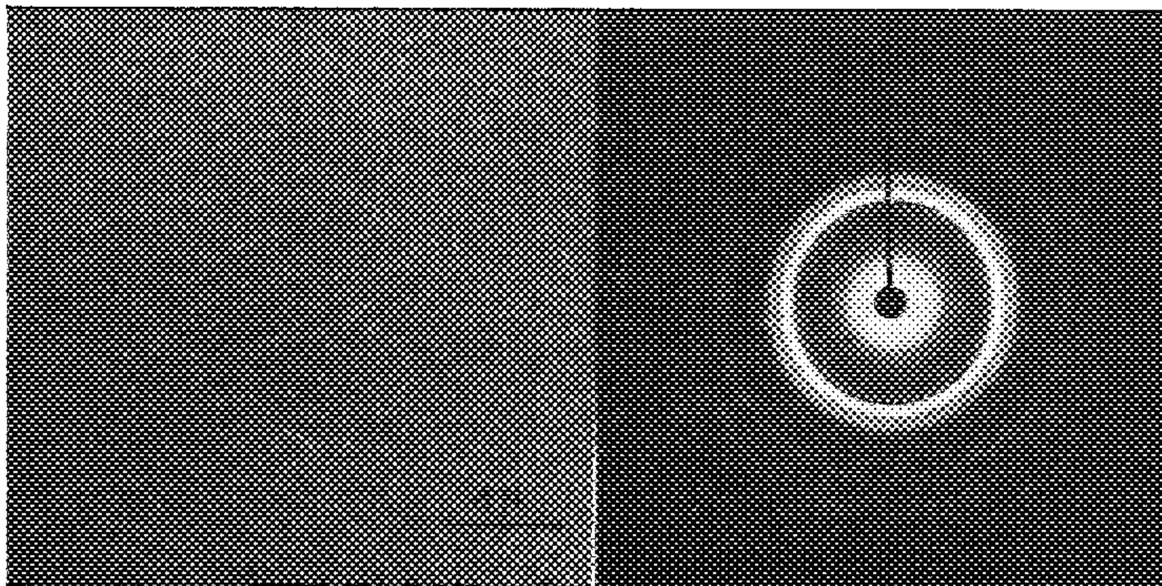


Fig. 1 *a*. Fig. 1 *b*.

Si l'on poursuit l'élévation de température, cette phase ne subsiste que quelques minutes, puis disparaît; par contre, elle demeure stable jusqu'à la température ordinaire, si le chauffage est arrêté avant sa disparition.

La formation de la phase hexagonale coïncide avec un début de grossis-

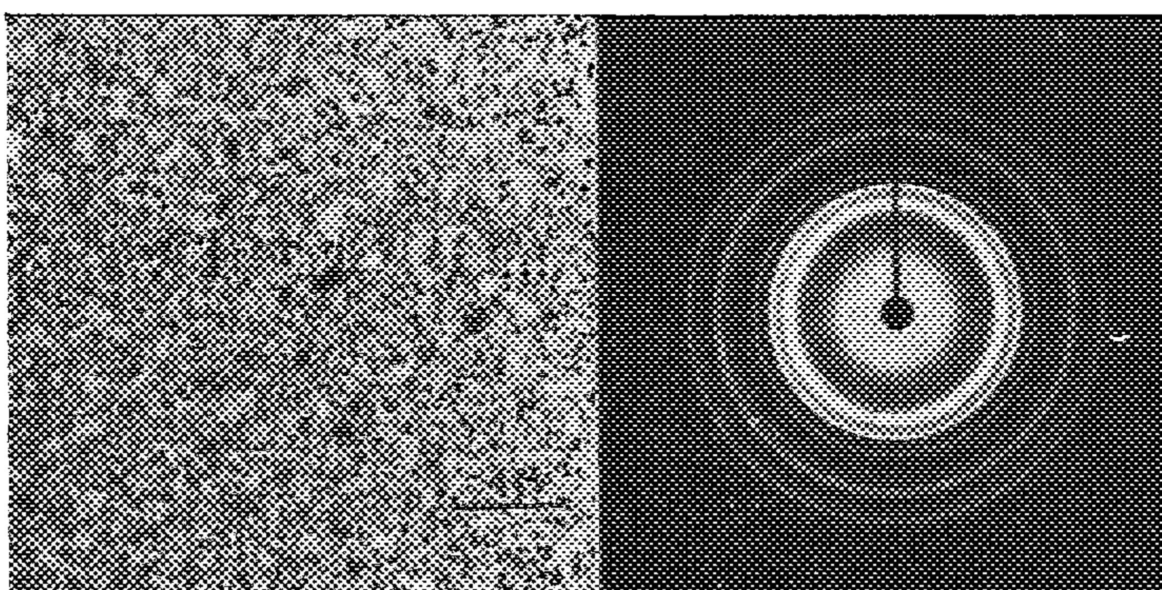


Fig. 2 *a*. Fig. 2 *b*.

sement des grains; ceux-ci atteignent environ 3 000 à 5 000 Å (*fig.* 2 *a*). Les anneaux de diffraction du nickel cubique à faces centrées deviennent plus étroits (*fig.* 2 *b*).

Cette finesse s'accentue encore au moment de la disparition de la phase hexagonale (*fig.* 3 *a* et 3 *b*).

Notons que nous n'avons jamais observé, au cours du chauffage sous vide, d'anneaux correspondant aux oxydes de nickel.

Discussion. — J.-J. Trillat et ses collaborateurs [4] n'ayant pas obtenu la formation de phase hexagonale lors du chauffage de couches minces

de nickel dans l'azote pur, il est peu probable que la phase hexagonale observée par chauffage sous vide soit due à la formation d'un nitrure, bien que leurs paramètres soient voisins. Considérons maintenant le fait suivant : par chauffage sous vide d'un échantillon déjà recuit, nous n'avons jamais réobtenu la phase hexagonale. Ceci nous a amenées à penser que son apparition est intimement liée à la structure initiale des couches de nickel.

Nous pourrions alors expliquer nos faits d'expérience par une réorganisation brusque du réseau, consécutive au grossissement des grains et donnant naissance à un état ordonné intermédiaire entre l'état initial et l'état ordonné le plus stable.

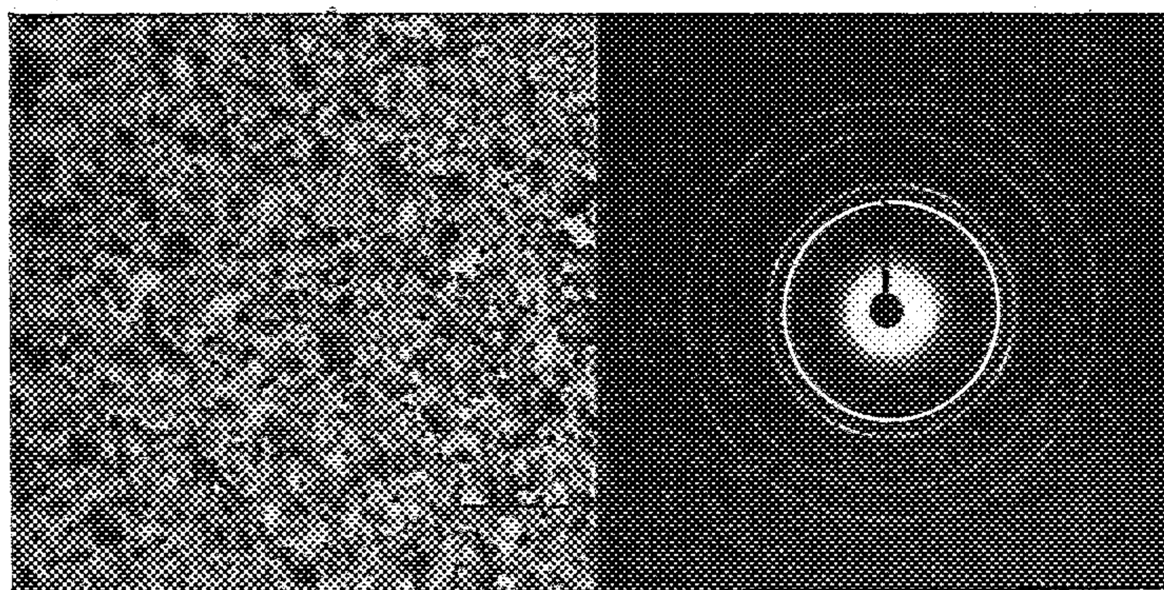


Fig. 3 *a*. Fig. 3 *b*.

Notre hypothèse se trouve confirmée par le récent travail de I. Teodorescu et A. Glodeanu (5) qui ont, eux aussi, observé une phase hexagonale, mais à la suite d'irradiations par des neutrons rapides, de couches minces évaporées de nickel, initialement cubiques à faces centrées. Les paramètres $a = 2,62$ Å et $c = 4,36$ Å sont les mêmes que ceux que nous avons obtenus, aux erreurs d'expériences près. Ils interprètent l'apparition de cette phase par la formation d'une « pointe thermique » de grande dimension. Cette « pointe thermique », où règnerait une température très élevée, durerait 10^{-11} à 10^{-12} s. Elle serait donc suivie d'une trempe brusque, au cours de laquelle se produirait une réorganisation du réseau. Ce fait d'expérience peut donc se rattacher directement aux nôtres. Ils appuient l'hypothèse de l'existence d'une phase hexagonale compacte caractéristique du nickel, en relation avec les propriétés magnétiques de ce métal.

(1) J. Wyart et A. Colombani, *Comptes rendus*, 215, 1942, p. 129.

(2) L. Reimer, *Z. Phys.*, 149, n° 4, 1957, p. 425-431.

(3) A. I. Bublick et B. Ia. Pines, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 87, n° 2, 1952, p. 215-218.

(4) J. J. Trillat, L. Tertian, N. Terao et C. Lecomte, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1957, p. 804.

(5) I. Teodorescu et A. Glodeanu, *Stud. Cerc. Fiz. Romin.*, 11, n° 2, 1960, p. 331-340.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude magnétooptique des sulfoxylates et des sulfinates.* Note [*] de MM. **Fernand Gallais** et **Daniel Voigt** [1], présentée par M. Paul Pascal.

Quelques sulfoxylates et sulfinates aliphatiques ont été préparés et la valeur de leur rotation moléculaire déterminée : selon nos résultats, les sulfinates ne sont représentés correctement par aucune des deux formules O = S (R) OR ou O^- — S^+ (R) OR, mais sont beaucoup plus proches de la première que de la seconde.

Ayant antérieurement déterminé la rotation magnétique moléculaire de plusieurs sulfones [2], nous avons voulu mesurer celles des isomères que constituent les sulfoxylates et les sulfinates. Pour préparer les sulfoxylates nous avons selon la méthode décrite par Meuwsen [3], fait agir S_2Cl_2 sur les alcoolates de sodium, en suspension dans l'éther de pétrole. En principe, il se forme ainsi les thiosulfites d'alcoyle correspondants qu'on distille, puis décompose en sulfoxylates par action ultérieure d'un excès d'une solution alcoolique du même alcoolate.

Pratiquement, dans le cas des esters éthylique et propylique, nous avons pu, dès le premier stade de la réaction, séparer des sulfoxylates dans les produits de distillation. Ceux-ci ont été obtenus avec un rendement de l'ordre de 30 à 40 %.

Nous avons adopté la préparation des sulfinates décrite par Carré et Libermann [4] : dans un premier temps, on fait agir goutte à goutte à froid un alcool sur $SOCl_2$; après élimination de HCl, et rectification, on obtient le chlorosulfite correspondant (nous avons d'ailleurs déterminé au passage les constantes magnétooptiques de ces composés). Dans un deuxième temps, on ajoute lentement au chlorosulfite maintenu à 0° une solution éthérée de bromure d'alcoylmagnésium. On décompose enfin l'excès de magnésien par une solution aqueuse de NH_4Cl, décante et sèche la solution éthérée; après élimination de l'éther, on rectifie sous vide le sulfinate obtenu. Les rendements sont bons en chlorosulfites, mais médiocres en sulfinates.

Les résultats des analyses et des mesures physiques effectuées sur les divers esters (à 20° ou, pour le butylsulfinate d'éthyle, à 25°) sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

	C %		H %					$[\rho]_M$ (μr)	
	calc.	tr.	calc.	tr.	É (°/mm).	d_4^t.	ρ (μr).	ester.	acide 1er terme.
$S(OC_2H_5)_2$	39,42	39,30	8,25	8,18	42/44	0,9772	$4{,}37_5$	$546{,}_8$	$265{,}_5$
$S(OC_3H_7)_2$	47,96	47,72	9,39	9,22	59/18	0,9586	$4{,}42_4$	$693{,}_4$	$266{,}_1$
$ClS(O)OC_2H_5$	-	-	-	-	48/44	1,2823	$5{,}88_4$	$590{,}_2$	-
$ClS(O)OC_3H_7$	-	-	-	-	68/47	1,2155	$5{,}63_7$	$661{,}_1$	-
$ClS(O)OC_4H_9$	-	-	-	-	88/48	1,1682	$5{,}49_7$	$737{,}_1$	-
$C_3H_7S(O)OC_2H_5$	44,08	44,01	8,88	8,71	73/15	1,0126	$4{,}71_5$	$634{,}_4$	298
$C_3H_7S(O)OC_3H_7$	47,96	47,15	9,39	9,33	85/15	1,0000	$4{,}62_2$	$694{,}_6$	285
$C_4H_9S(O)OC_2H_5$	47,96	47,71	9,39	9,37	93/18	0,9817	$4{,}70_0$	$719{,}_6$	310
$C_4H_9S(O)OC_4H_9$	53,89	54,50	10,17	10,13	113/15	0,9683	$4{,}59_9$	$847{,}_0$	292

Les constantes magnétooptiques ont été déterminées pour la longueur d'onde de 0,578 μ, avec l'appareillage habituel du laboratoire (²); ρ désigne la constante de Verdet, $[\rho]_M$ la rotation moléculaire. On a pris pour terme de référence la constante de Verdet de l'eau ($\rho = 4{,}482$ μr pour $\lambda = 0{,}546$ μ à 20° C).

Pour faciliter l'interprétation des résultats, nous avons fait figurer dans la dernière colonne du tableau la rotation des acides qui seraient théoriquement les premiers termes de la série des sulfoxylates, ou des sulfinates.

La rotation d'un tel acide (hypothétique) peut se calculer à partir des constantes des esters, en utilisant les modules de rotations de liaisons qui ont été proposés dans un Mémoire antérieur (⁵). Ce calcul, est schématisé par les deux exemples suivants : en termes de rotations moléculaires et de rotations de liaisons, on a

$$S(OC_2H_5)_2 = S(OH)_2 - 2\left(\frac{O}{2} - H\right) + 2\left(\frac{O}{2} - \frac{C}{4}\right) + 2\left(\frac{C}{4} - \frac{C}{4}\right) + 10\left(\frac{C}{4} - H\right),$$

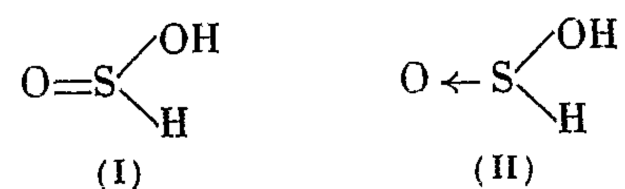
$$C_3H_7S(O)OC_2H_5 = HS(O)OH - \left(\frac{O}{2} - H\right) - \left(\frac{S}{2} - H\right) + \left(\frac{O}{2} - \frac{C}{4}\right) + \left(\frac{S}{2} - \frac{C}{4}\right) + 3\left(\frac{C}{4} - \frac{C}{4}\right) - 12\left(\frac{C}{4} - H\right).$$

On est ainsi conduit à des valeurs moyennes qui sont bien distinctes pour les deux isomères, et qui diffèrent d'ailleurs aussi beaucoup de celle du premier terme des sulfones, O_2SH_2, calculée de manière analogue.

	O_2SH_2.	$S(OH)_2$.	$HS(O)OH$.
$[\rho]_M$	221	266	296

La structure de $S(OH)_2$ est sans équivoque, mais celle de l'acide sulfinique a été discutée. Certains auteurs (⁶) admettent l'existence d'une tautomérie entre RS(O)OH et O_2SRH, mais on s'accorde habituellement pour ne pas prendre la forme sulfonique en considération. Le seul problème est alors celui de la nature de la liaison entre le soufre et l'oxygène non oxhydrilique.

On peut envisager *a priori* deux structures principales :



et chercher comment se situerait par rapport à elles la molécule réelle.

Dans ce but, on peut comparer la contribution de l'oxygène non oxhydrilique dans cette molécule à celle de l'oxygène dans les sulfoxydes (+ 33 μr) et dans les sulfones (— 44 μr).

Nous connaissons déjà la rotation de la liaison (S/2) — H qui est égale à 158 μr (⁵) et celle de la liaison (S/2) — OH, qui se déduit immédiatement du module de l'acide sulfoxylique hypothétique, et qui est égale à 1/2. 266 = 133 μr.

Dans la molécule OS(H) (OH), le reste S(H) (OH) apporte donc une contribution de 158 + 133 = 291 μr; l'effet correspondant à la fixation de l'oxygène qui nous intéresse est égal dans ces conditions à la différence entre le module de la molécule (296 μr) et cette valeur, soit approximativement 5 μr.

Bien entendu, la dispersion des résultats obtenus pour l'acide sulfinique retentit sur cette différence, et l'on ne peut pour cette raison formuler de conclusions trop précises. Toutefois, il est clair que l'oxygène non oxhydrilique des sulfinates ne s'identifie ni avec l'oxygène des sulfoxydes ni avec celui des sulfones mais se rapproche beaucoup plus du premier que du second.

Ce résultat paraît d'ailleurs être en bon accord avec ceux qui ont été obtenus par des méthodes différentes, sauf en ce qui concerne une mesure isolée de parachor ([10]). Dans le spectre infrarouge des sulfinates apparaît une bande forte à 1 090 cm^{-1} comparable à celle des sulfoxydes ([7]) tandis que la bande 1 350-1 300 des sulfones ne se retrouve pas [*cf.* ([8])]. La spectrographie ultraviolette permet de conclure dans le même sens ([7]). D'autre part, du point de vue de l'aimantation moléculaire ([9]), les sulfinates forment avec les sulfites et les sulfoxydes un groupe homogène qui se distingue nettement de celui des sulfates, sulfonates et sulfones. Remarquons encore qu'à la différence des acides sulfoniques, les acides sulfiniques ne sont pas des acides forts ($pK \simeq 2$) ([11]) ce qui supposerait que la contribution de la forme II soit peu importante ([12]).

(*) Séance du 27 février 1961.

([1]) Avec la collaboration technique de M[me] Simone Durand.

([2]) F. Gallais et D. Voigt, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1292.

([3]) A. Meuwsen et H. Gebhardt, *Ber. der deutsch. Chem. Gesell.*, 69, 1936, p. 941.

([4]) P. Carré et D. Libermann, *Comptes rendus*, 196, 1933, p. 1419 et 200, 1935, p. 2086.

([5]) F. Gallais et D. Voigt, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1960, p. 70.

([6]) E. Guryanova et Y. Syrkin, *Zhur. fiz. Khim.*, 23, 1949, p. 105.

([7]) S. Detoni et D. Hadzi, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 3163.

([8]) L. J. Bellamy, *The infra-red spectra of complex molecules*, J. Wiley and Sons, New-York, 1958.

([9]) P. Pascal, *Comptes rendus*, 173, 1921, p. 712.

([10]) H. Phillips, *J. Chem. Soc.*, 1925, p. 2552.

([11]) P. Rumpf et J. Sadet, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1958, p. 447; R. K. Burkhardt, D. E. Sellers, F. de Cou et J. Lambert, *J. org. Chem.*, 24, 1959, p. 767.

([12]) F. Gallais, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1947, p. 425.

(*Faculté des Sciences de Toulouse*, 38, *rue des* 36-*Ponts*.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *La constante diélectrique des mélanges liquides idéaux.* Note (*) de MM. **Daniel Decroocq** et **Joseph-Charles Jungers**, présentée par M. Paul Pascal.

Il résulte d'un calcul, fondé sur la théorie d'Onsager-Kirkwood, et des résultats expérimentaux que, pour des mélanges se comportant de manière idéale dans leurs autres propriétés, la constante diélectrique varie, en fonction de la composition exprimée en volumes, de manière linéaire pour les couples de corps polaires et de manière quasi linéaire pour ceux qui comportent un ou deux corps apolaires.

L'étude de la constante diélectrique, qui est intimement liée aux propriétés électriques de la molécule, doit constituer une méthode de choix pour déceler les interactions entre les diverses molécules dans les mélanges. Les renseignements à ce sujet seraient d'un intérêt manifeste pour l'étude de l'état liquide et des phénomènes qui s'y produisent. Pour interpréter les mesures il faudrait connaître la loi qui relie la constante diélectrique du mélange à celle de ses constituants dans le cas idéal; ce sont en effet les écarts éventuels à cette loi qui permettront de déceler une interaction entre molécules dissemblables.

On avait avancé que la constante diélectrique variait linéairement avec la composition du mélange; pour exprimer celle-ci, on s'était assez naturellement adressé aux fractions molaires, bien que les fractions en volumes ou en poids aient parfois été utilisées. Le choix n'est pas indifférent, car pour des substances de volume moléculaire différent, un changement de coordonnée produit une déformation des courbes.

La relation entre la constante diélectrique du mélange et celles de ses constituants, présentée ici, a été établie par le calcul et vérifiée par l'expérience dans les cas où les autres propriétés physicochimiques de la solution indiquent qu'elle est idéale.

La théorie d'Onsager-Kirkwood, qui constitue le point de départ de notre raisonnement, permet d'évaluer le champ électrique s'exerçant sur la molécule dans un liquide pur. Ce champ résulte de deux composantes dues, l'une, au champ polarisant extérieur et l'autre aux actions électrostatiques des molécules voisines. Le calcul de la polarisation induite et de la polarisation d'orientation produites par les champs d'Onsager, permet de relier la constante diélectrique du liquide à son indice de réfraction dans l'infrarouge et au moment dipolaire intrinsèque de ses molécules.

Dans le cas d'un mélange, il doit exister une relation similaire entre la constante diélectrique du milieu et les moments dipolaires des différentes espèces moléculaires. Il est donc possible de substituer, dans l'expression de la constante diélectrique, D, du mélange, le moment dipolaire de chaque constituant, i, par son expression, déduite de la formule d'Onsager-Kirkwood, en fonction de sa constante diélectrique, D_i, et de son indice de réfraction, n_i. Nous avons effectué ce calcul pour les mélanges binaires

homogènes où les molécules conservent le volume, le moment dipolaire et le degré d'association qu'elles ont à l'état pur.

Comme on considère, dans l'équation d'Onsager-Kirkwood, le nombre de molécules par unité de volume, on est conduit à adopter, comme mesure de la composition, les fractions en volumes, Y_i. Le calcul fournit alors la relation

$$D=\sum_i D_i \frac{Y_i}{f_i^2}+\left[\frac{\bar{n}^2}{2}-\sum_i \frac{n_i^2}{2}\frac{y_i}{f_i^2}\right]+\left[\frac{\bar{n}^4}{2D}-\sum_i \frac{n_i^4}{2D_i}\frac{Y_i}{f_i^2}\right],$$

où n_i et f_i sont définis par les relations

$$\sum_i \frac{Y_i(D-n_i^2)}{2D+n_i^2}=\frac{D-\bar{n}^2}{2D+\bar{n}^2} \quad \text{et} \quad 2D+n_i^2=f_i(2D+\bar{n}^2).$$

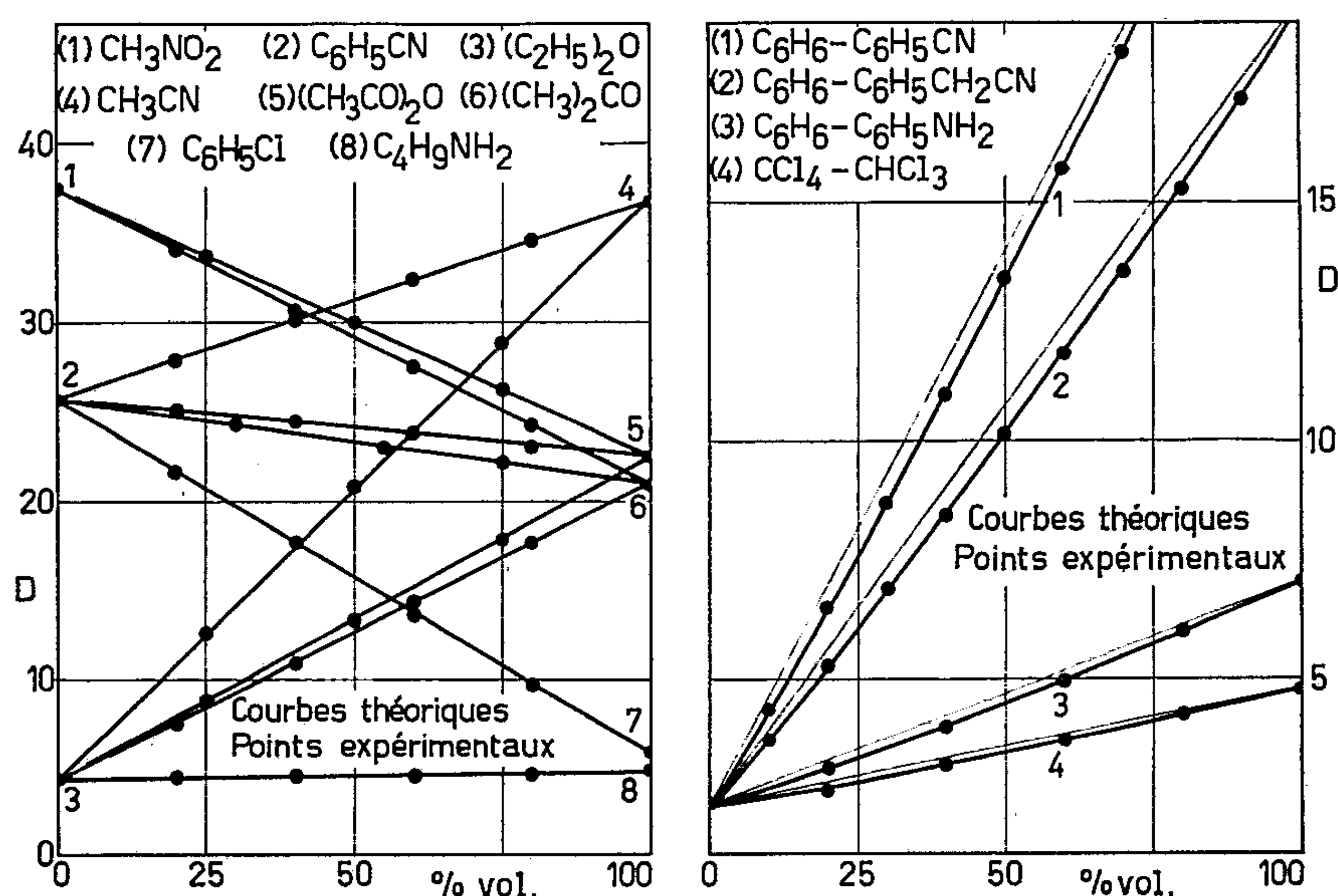


Fig. 1.

Pour des indices de réfraction voisins et des constantes diélectriques propres supérieures à 5, cette expression se réduit à une forme linéaire $D = D_1Y_1 + D_2Y_2$. Pour des couples comportant un ou deux corps faiblement polaires, l'expression fournit une courbe de flèche négative faible. Par conséquent, la constante diélectrique des mélanges idéaux se représente, en bonne approximation, par une droite en fonction des fractions en volumes.

Comme le révèlent les points expérimentaux figurant sur les courbes calculées (*fig.* 1) ces relations se trouvent effectivement vérifiées pour des mélanges qui se comportent par ailleurs de manière idéale (tonométrie, cryométrie, densimétrie). Le mélange benzène-benzonitrile, qui présente l'écart prévu à la linéarité, est un exemple particulièrement démonstratif, car il répond de manière quasi parfaite à l'idéalité dans ses autres propriétés.

Ce calcul, valable en toute rigueur pour les solutions idéales, doit s'appliquer encore pour les mélanges entre termes d'une même famille où les modifications se réduisent à la commutation de liaisons intermoléculaires semblables : c'est le cas des alcools (*fig.* 2 *a*). On notera aussi que si l'on exprime la constante diélectrique en fonction des fractions

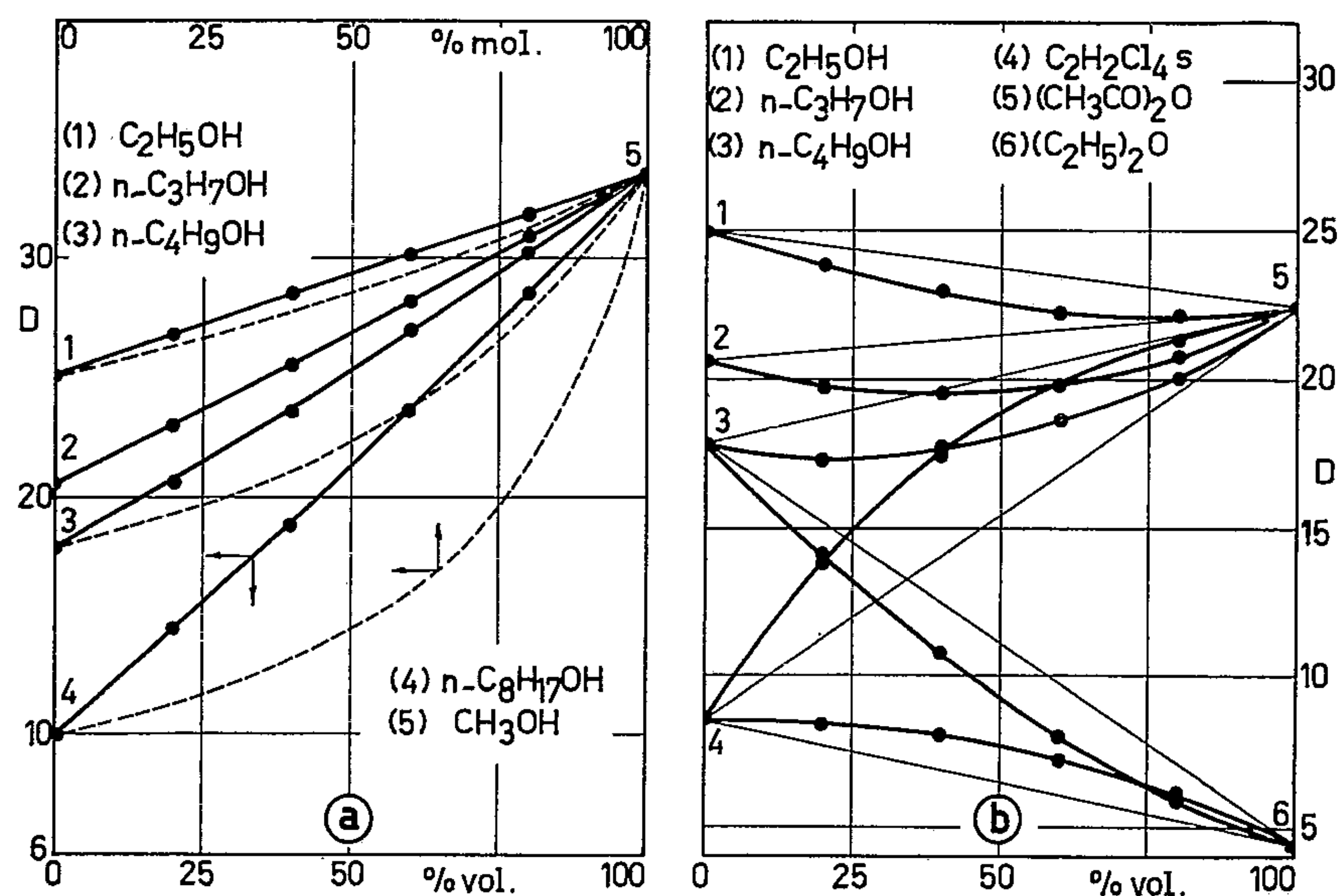


Fig. 2.

molaires, la courbe subit, d'un couple à l'autre, une déformation artificielle d'autant plus prononcée que les volumes molaires sont plus différents.

Au total, sur 150 couples, réalisés entre les solvants usuels, une cinquantaine présentent une constante diélectrique qui diffère de moins de 1 % de la valeur calculée par la formule proposée. La figure 2 *b* présente à titre d'illustration, les résultats pour des couples qui dérogent par ailleurs aux règles de l'idéalité.

(*) Séance du 27 février 1961.

(*Laboratoire de Cinétique chimique,*
Université de Louvain, Belgique.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Association du phénol en solution dans le tétrachlorure de carbone à différentes températures*. Note (*) de Mme **Paulette Delvalle**, présentée par M. Paul Pascal.

Nous avons mesuré selon la méthode statique les tensions de vapeur des solutions de phénol dans le tétrachlorure de carbone aux températures de 25, 30 et 35° C. Ces solutions binaires associées assimilables à des solutions idéalement associées peuvent être caractérisées par deux constantes d'association que la relation suivante permet de déterminer [1] :

$$\frac{1}{N_A f_A} = K_2 + \sqrt{\frac{K_1}{f_B - 1}},$$

K_1, constante relative à l'équilibre monomère ⇌ dimère;
K_2, constante relative aux équilibres supérieurs;
N_A, fraction molaire de soluté;
f_A et f_B sont respectivement les coefficients d'activité du soluté et du solvant en système dissymétrique de référence;
f_A est déterminé par intégration graphique de la relation de Duhem-Margules;
f_B est le rapport P/P_0N_B de la pression réelle du solvant à celle qu'il exercerait si la solution était parfaite.

Pureté des corps. — Le *phénol* utilisé est un produit R. P. Prolabo soigneusement distillé sous vide; sa température de fusion (40,9° C) est conforme aux données de la littérature.

Le *tétrachlorure de carbone* est un produit R. P.; sa température de distillation ramenée à la pression normale est de 76,7° C. Le dosage éventuel de l'eau par la méthode Fisher a révélé qu'il en contenait moins de 0,01 %, cette valeur correspondant à la sensibilité limite de l'appareil.

Mesure et précision des résultats. — L'appareil utilisé diffère peu de celui décrit par Bono [2] si ce n'est l'utilisation de manomètres à concentration progressive; ces derniers comportent un réservoir muni de plusieurs branches latérales contenant les ampoules de soluté, pointe tournée vers le bas et maintenues en place par un étranglement, les concentrations progressives sont réalisées en faisant éclater une à une les ampoules de soluté de sorte que l'erreur due au solvant reste la même pour les différentes mesures réalisées. Les températures sont stabilisées au 1/100e de degré centigrade et la précision globale des résultats est de l'ordre de 0,2 mm Hg quelle que soit la pression mesurée.

Dans le tableau suivant, le coefficient d'association du soluté α est le rapport du nombre de monomolécules de soluté au nombre total de ses molécules; il a pour valeur le rapport f_A/f_B; ce tableau nous montre que l'association du soluté croît avec sa concentration ou lorsque la température diminue.

N_A.	P.	f_B.	f_A.	α.	N_A.	P.	f_B.	f_A.	α.
				A 25°C.					
0........	114,9	1	1	1	0,18.....	107,3	1,139	0,118	0,103
0,02.....	113,3	1,0062	0,479	0,476	0,20.....	106,6	1,1597	0,109	0,094
0,04.....	112,2	1,017	0,333	0,327	0,24.....	105,5	1,208	0,094	0,078
0,06.....	111,3	1,030	0,259	0,251	0,28.....	104,5	1,263	0,083	0,066
0,08.....	110,5	1,045	0,214	0,204	0,30.....	103,9	1,292	0,078	0,061
0,10.....	109,8	1,062	0,182	0,172	0,34.....	102,8	1,356	0,070	0,052
0,12.....	109,1	1,079	0,160	0,148	0,40.....	100,9	1,463	0,062	0,042
0,14.....	108,5	1,098	0,142	0,130	0,50.....	96,4	1,678	0,052	0,031
0,16.....	107,9	1,118	0,129	0,115	0,60.....	89,6	1,949	0,043	0,020
				A 30°C.					
0........	142,6	1	1	1	0,18.....	132,2	1,130	0,145	0,127
0,02.....	140,5	1,0054	0,539	0,536	0,20.....	131,4	1,152	0,133	0,115
0,04.....	139,2	1,0154	0,383	0,382	0,24.....	130,2	1,201	0,114	0,095
0,06.....	137,8	1,028	0,306	0,300	0,28.....	128,9	1,255	0,099	0,080
0,08.....	136,7	1,042	0,257	0,250	0,30.....	128,3	1,285	0,094	0,073
0,10.....	135,8	1,058	0,220	0,214	0,34.....	126,8	1,347	0,085	0,063
0,12.....	134,8	1,074	0,194	0,189	0,40.....	124,2	1,449	0,075	0,052
0,14.....	133,9	1,092	0,173	0,157	0,50	117,6	1,649	0,065	0,039
0,16.....	133	1,110	0,158	0,141	0,60.....	108,8	1,907	0,057	0,030
				A 35°C.					
0........	175	1	1	1	0,18.....	161,9	1,128	0,150	0,133
0,02.....	172,4	1,0052	0,555	0,552	0,20.....	160,8	1,148	0,139	0,121
0,04.....	170,5	1,0148	0,394	0,391	0,24.....	159	1,195	0,12	0,101
0,06.....	169	1,0273	0,312	0,304	0,28.....	157,2	1,247	0,107	0,086
0,08.....	167,6	1,041	0,262	0,252	0,30.....	156,2	1,275	0,101	0,079
0,10.....	166,3	1,056	0,227	0,215	0,34.....	154,2	1,335	0,092	0,069
0,12.....	165,1	1,072	0,200	0,187	0,40.....	151	1,438	0,082	0,057
0,14.....	163,9	1,089	0,180	0,165	0,50.....	145	1,657	0,067	0,041
0,16.....	162,8	1,107	0,164	0,148	0,60.....	135,5	1,935	0,059	0,032

En traçant pour chaque température la courbe représentative de la fonction $1/N_A f_A = (f_B - 1)^{-1/2}$ nous obtenons une droite dont le carré du coefficient angulaire a pour valeur K_1 et l'ordonnée à l'origine K_2. Dans ces conditions :

$$\text{à } 25^\circ\text{C} \begin{cases} K_1 = 33,2, \\ K_2 = 31,2; \end{cases} \qquad \text{à } 30^\circ\text{C} \begin{cases} K_1 = 24,4, \\ K_2 = 25,6; \end{cases} \qquad \text{à } 35^\circ\text{C} \begin{cases} K_1 = 23,9, \\ K_2 = 23,6. \end{cases}$$

Pour une même température les valeurs de K_1 et K_2 apparaissent donc sensiblement identiques et le comportement thermodynamique du système considéré semble convenablement représenté avec la seule constante d'association donnée par l'expression suivante [3] :

$$K = \frac{(f_B - 1)}{(1 - N_B f_B)^2}$$

tout au moins dans la zone de température étudiée et jusqu'à une fraction molaire de 40 % en phénol comme le montre le tableau suivant :

N_A.	K_{25}.	K_{30}.	K_{35}.	N_A.	K_{25}.	K_{30}.	K_{35}.
0,02.....	31,5	24,7	23,7	0,20.....	30,6	24,6	22,5
0,04.....	31,1	24,1	22,5	0,24.....	31,1	26,6	23,4
0,06.....	31	24,7	23,3	0,28.....	32,1	27,6	23,9
0,08.....	30,8	24,5	22,9	0,30.....	31,5	28,3	23,8
0,10.....	31,3	25,5	23,1	0,34.....	32	28,2	23,7
0,12.....	31,5	24,8	22,5	0,36.....	31,9	28	23,4
0,14.....	31,6	24,6	22,1	0,40.....	31,2	26,4	23,3
0,16.....	31,7	24,3	22,6	0,44.....	29,95	25,3	22,5
0,18.....	31,7	24,5	22,9	0,50.....	26,1	21,1	22,4

En conclusion nous obtenons avec la méthode statique une précision comparable à la méthode dynamique ([4]), et la méthode que nous avons utilisée semble particulièrement indiquée dans le cas d'un soluté associé peu volatil dissous dans un solvant neutre.

Le modèle de la solution idéalement associée s'applique de façon satisfaisante dans un domaine de concentration assez étendu et nous avons montré que les propriétés du phénol en solution dans le tétrachlorure de carbone s'interprètent avec une seule constante d'association.

(*) Séance du 27 février 1961.

(1) H. Brusset et P. Delvalle, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2526.

(2) D. Bono, *Thèse*, Paris, 1956.

(3) P. Delvalle, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 872.

(4) J. Chevalley, *Thèse*, Paris, 1960.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence de la pression du gaz neutre sur l'onctuosité des lubrifiants.* Note (*) de M. **Grégoire Volovick**, transmise par M. René Thiry.

Dans le présent travail, nous donnons une suite d'expériences faites sur les variations de l'onctuosité φ de lubrifiants destinés aux machines frigorifiques à des pressions allant jusqu'à 1050 kg/cm² d'azote à 20° C.

Cet exposé nécessite d'abord un bref rappel des installations et de l'appareillage des mesures : Une bombe résistant à la pression et possédant une embase comportant cinq entrées du courant pour amener d'une part, l'énergie électrique à la marche de l'appareil et d'autre part pour avoir la possibilité de lecture des indications de l'onctuosimètre sur le galvanomètre.

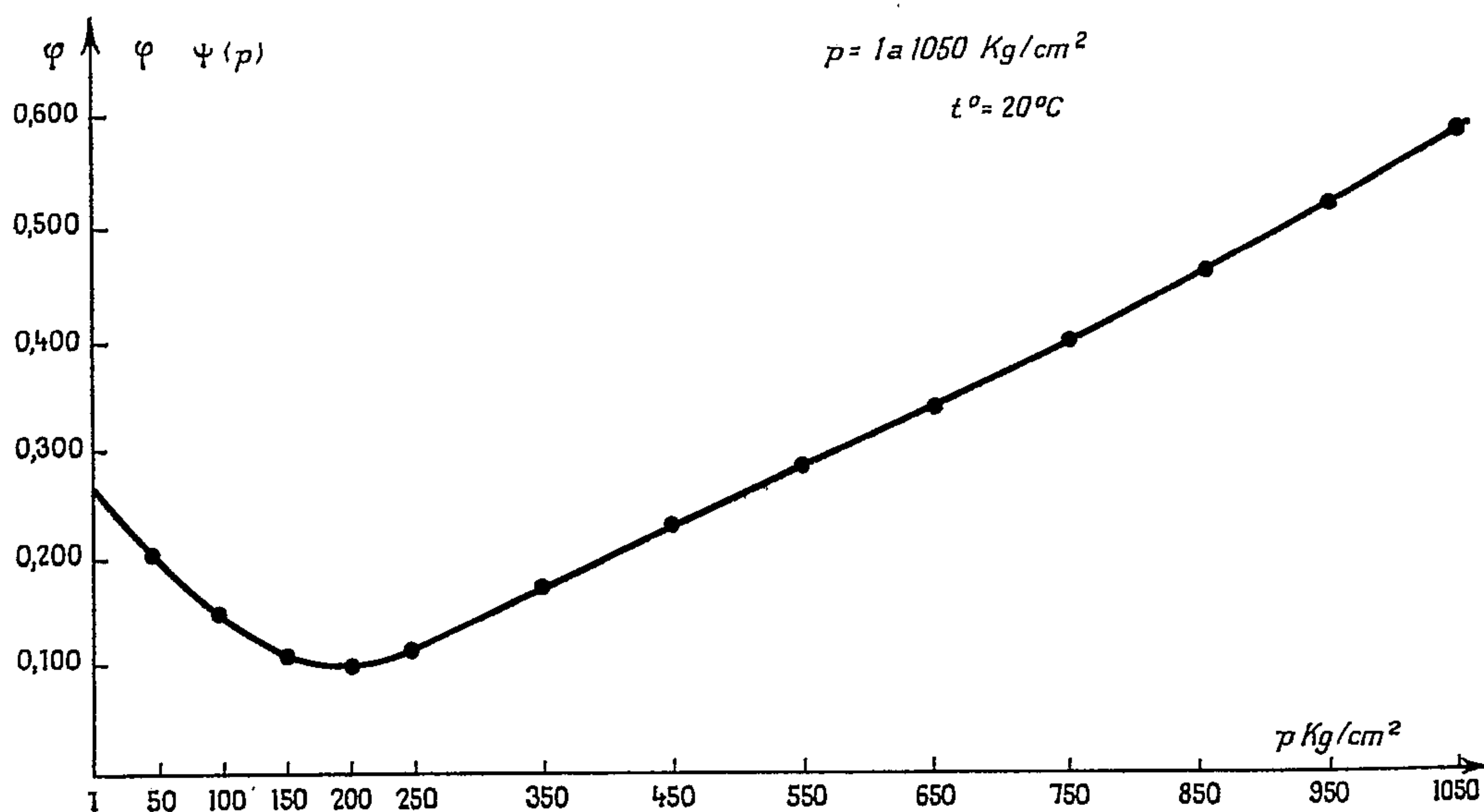
L'onctuosimètre utilisé est l'appareil modifié et adapté pour les mesures et dont la construction et l'étalonnage ont été faits par nous-mêmes.

Dans les travaux antérieurs, nous avons donné la description de cet appareil, ainsi que le mode d'emploi ([1]). Naturellement nous avons tracé la courbe d'étalonnage du dispositif de mesure.

Dans le tableau ci-dessous, nous donnons les résultats des valeurs de l'onctuosité, accompagnés des courbes correspondantes pour le lubrifiant incongelable destiné aux machines frigorifiques à des pressions allant de 1 kg à 1050 kg/cm² d'azote à la température de 20° C.

Variation de l'onctuosité φ en fonction de la pression à 20°C.

P (kg/cm²).........	1	50	100	150	200	250	350
Onctuosité..........	0,276	0,200	0,150	0,110	0,110	0,112	0,170
P (kg/cm²).........	450	550	650	750	850	950	1050
Onctuosité..........	0,225	0,276	0,333	0,387	0,456	0,520	0,590



Remarque. — Le temps d'opération est de 6 h à la température de 20° C.

Il faut indiquer que pour chaque valeur de la pression, l'onctuosité varie en passant par plusieurs paliers provisoires et finalement se stabilise à une valeur définitive. La grandeur de l'onctuosité φ portée en ordonnée sur la courbe est celle qui correspond à une valeur définitive pour chaque pression.

Nous avons procédé aux corrections de la courbe en tenant compte des variations de la résistance du fil de nickel monté sur l'onctuosimètre, sous l'effet de fortes pressions.

Conclusion. — L'action des fortes pressions sur des lubrifiants incongelables en présence de la paroi appropriée du cylindre est très importante.

Jusqu'à 200 kg/cm^2 d'azote, l'adsorption du gaz par la paroi, croît avec la pression, le gaz tend de plus en plus à se substituer au lubrifiant et l'onctuosité diminue. Ce phénomène est réversible. A partir de 200 kg/cm^2 d'azote, le phénomène se renverse, l'onctuosité φ croît et devient de plus en plus forte en passant de l'ordre de 0,276 à la pression ordinaire à l'ordre de 0,590 à la pression de 1050 kg/cm^2. Il est probable que la couche des assises monomoléculaires de lubrifiant sur la paroi du cylindre se transforme en une lame de substance plastique, onctueuse et très résistante.

(*) Séance du 27 février 1961.

(1) Groupement Français pour le développement des recherches aéronautiques. Note technique n° 23.

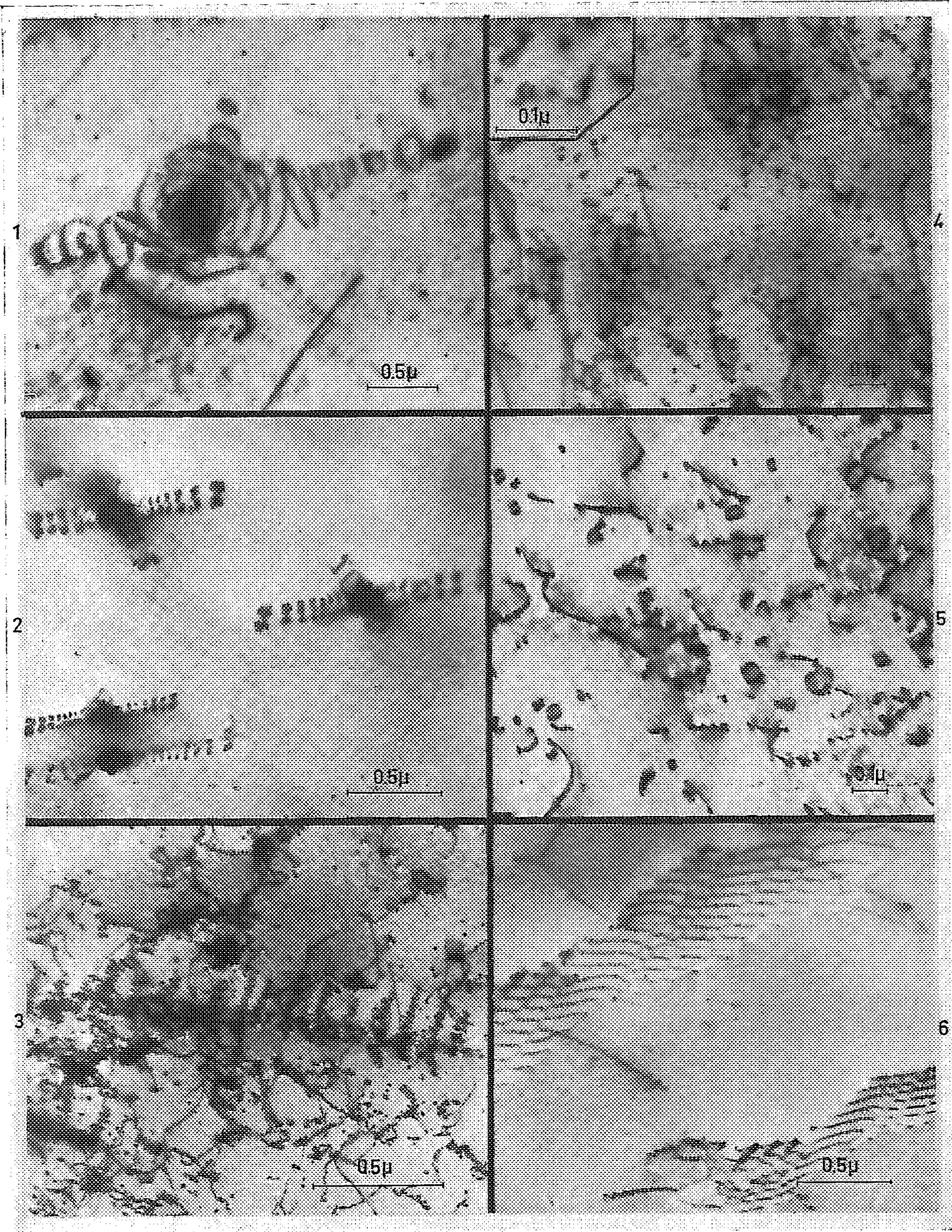
MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur l'origine des dislocations dans les solides. Quelques aspects de sources rencontrées dans les métaux.* Note (*) de Mlle **Angéline Fourdeux** et M. **Aurel Berghezan**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'observation directe des dislocations dans les solides au moyen de la microscopie électronique par transmission a permis de vérifier un grand nombre de phénomènes décrits et prédits par la théorie. Cependant, l'observation des sources de dislocations est restée un point assez obscur, car aucun document n'a encore été publié sur l'aspect statique de sources du type Frank-Read. Exceptionnellement, ces sources ont pu être enregistrées en opération (en action) ([1]), ([2]). La rareté des sources visibles par microscopie électronique, a amené les théoriciens à se pencher à nouveau sur l'origine des dislocations dans les solides ([3]). Il est cependant bien admis que les observations sur feuilles minces, ne sont pas toujours représentatives du métal massif et, en ce qui concerne ce point particulier, cela semble bien le cas, car l'existence des sources de type Franck-Read a pu être établie indirectement par décoration dans le cas du silicium ([4]) ou, plus récemment, dans les métaux ([5]), ([6]). Néanmoins, sur ce point la théorie semble avoir été assez incomplète. Les observations par microscopie électronique ont permis de combler ([13]), en partie, cette lacune en montrant le rôle important joué par les joints et les sous-joints en tant que sources ou donneurs et accepteurs de dislocations ([1]), ([7]).

Dans cette Note, nous allons montrer quelques nouvelles et importantes sources de dislocations dans les métaux.

Mitchell ([8]) a établi qu'une petite sphère en verre introduite dans un composé ionique en fusion émet, lors du refroidissement de celui-ci, de nombreuses boucles de dislocations. Ce phénomène est dû à la différence entre les coefficients de dilatation de la sphère et du composé. Cela lui a permis de prédire que ce mécanisme pourrait être actif également dans le cas des métaux, où, le rôle de la sphère en verre serait joué par des particules de précipités. Au cours de nos observations par microscopie électronique par transmission nous avons trouvé, à maintes reprises, et dans différents métaux que les particules de précipités agissent comme sources de dislocations lors du refroidissement après recuit. La figure 1 montre un exemple dans le magnésium et la figure 2 dans le niobium. Nous appellerons ce mécanisme identique à celui de Mitchell, mécanisme par *matriçage prismatique* (le rôle de la matrice étant joué par chacune des particules de précipité.)

En déformant à la température ordinaire, des échantillons de niobium contenant de nombreux petits précipités (essentiellement des carbures et des nitrures) on s'aperçoit que ces particules émettent un grand nombre de boucles de dislocations ([9]). La figure 3 montre un exemple où de nom-


1
0.5μ
0.1μ
4
2
0.5μ
5
3
0.5μ
6
0.5μ

breux anneaux de dislocations émis sont alignés dans les directions de glissement [111]. Le mécanisme d'émission de ces anneaux lors de la déformation, semble légèrement différent de celui de Mitchell dans le sens qu'il est plus restrictif en directions (le matriçage s'effectue seulement dans les directions de cisaillement critique, donc, en fonction de l'orientation du cristal et de la direction de la force appliquée). Il est cependant plus effectif car un plus grand nombre de dislocations peuvent être émises; ce nombre est fonction du taux de la déformation.

Nous avons observé en outre, lors des déformations effectuées à l'intérieur même du microscope électronique, la formation de nouvelles boucles de dislocations par d'autres mécanismes que celui de la figure 3, mais, toujours par l'intermédiaire des particules de précipité. Ces aspects ayant été prédits par la théorie nous n'allons plus les décrire ici : cela sera fait dans une publication ultérieure plus détaillée.

Enfin, de nombreux anneaux de dislocations semblables peuvent être formés par un troisième mécanisme où les particules de précipité n'interviennent plus. L'expérience a été effectuée toujours sur le niobium comme précédemment, mais sur des échantillons dépourvus de précipités; ces derniers ont été, d'abord, mis en solution par recuit prolongé à haute température. Si de tels échantillons sont déformés à la température ordinaire et regardés ensuite au microscope électronique par transmission, on observe, un très grand nombre de points (dans certaines régions ils atteignent une densité de $\sim 5.10^{14}$ par centimètre cube) qui, à très fort grossissement, apparaissent sous forme d'anneaux de dislocations à peine résolus (70-100 Å) (*fig.* 4). Ces anneaux sont de toute évidence formés par la condensation de lacunes produites lors de la déformation; dans un travail antérieur ([10]) nous avons montré, dans le cas du zinc, comment la déformation plastique peut produire des concentrations instantanées très élevées en lacunes qui précipitent aussitôt en anneaux de dislocations. Dans le zinc ces anneaux entourent des régions de défauts d'empilement. Dans le niobium, la précipitation des lacunes ne semble pas produire de défauts d'empilement comme dans le zinc, mais seulement des anneaux de dislocations comme dans les métaux cubiques à faces centrées ([11]), ([12]). Dans le zinc, nous avons également montré ([10]) que la formation de grandes concentrations de lacunes lors de la déformation est responsable du taux élevé d'écrouissage que ce métal peut atteindre dans certains cas. Il en est de même pour le niobium et ce phénomène bien qu'à des degrés différents, semble être commun et général à tous les métaux.

Si, après déformation, les échantillons sont recuits à 750° C, on observe que les anneaux de dislocations ont subi une expansion appréciable ($\sim$ 300 ÷ 600 Å) (*fig.* 5) due non seulement aux tensions dans le métal mais aussi à la capture des lacunes encore libres ou fournies par la disparition de certains anneaux, car, simultanément leur densité diminue (elle n'est plus que de 2.10^{11} à 5.10^{13} par centimètre cube).

Un recuit à 900° C fait complètement disparaître les anneaux, cependant que la polygonisation apparaît brutalement (*fig.* 6). Comme ces deux phénomènes sont apparemment liés, on pense que l'absorption des boucles de dislocations se fait avec réémission de lacunes qui accélèrent ainsi la montée des dislocations, donc la formation de parois de polygonisation. Cette interprétation semble être confirmée par les phénomènes observés après un recuit intermédiaire : 825° C. A cette température on observe aussi bien quelques boucles restantes que des parois de polygonisation en voie de formation. Dans les endroits où les réseaux sont visibles, il n'y a pas de boucles et inversement. De plus, pendant l'expansion des boucles la polygonisation est totalement absente.

(*) Séance du 27 février 1961.

(1) A. Berghezan et A. Fourdeux, *J. Appl. Phys.*, 30, 1959, p. 1913.

(2) H. G. F. Wilsdorf, *Observation des sources Frank-Read en opération*, travail présenté à la réunion annuelle de la Société américaine de Microscopie électronique (sous presse).

(3) D. Kuhlmann-Wilsdorf, *Phil. Mag.*, (3), 26, 1958, p. 125.

(4) W. C. Dash, *J. Appl. Phys.*, 27, 1956, p. 1193.

(5) P. Jacquet et E. Mencarelli, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 405.

(6) P. Jacquet et Mme A. Weil, Communication aux *Journées d'Automne de la Société française de Métallurgie*, 1960 (sous presse).

(7) H. G. F. Wilsdorf, *Proc. Conf. Bolton Landing*, New York, 1959, p. 151, Éditeurs Neugebauer, Newkirk et Vermilyea, John Wiley, 1959.

(8) A. D. Jones et J. W. Mitchell, *Phil. Mag.*, 2, 1958, p. 1047.

(9) Une observation semblable a été faite également dans le molybdène par E. Votava (Communication privée) et dans le fer par W. Carrington, K. F. Hale et D. McLean, *Proc. Roy. Soc.*, A, 259, 1960, p. 203.

(10) A. Berghezan, A. Fourdeux et S. Amelinckx, *Acta Metallurgica* (sous presse).

(11) P. B. Hirsch, J. Silcox, R. E. Smallman et K. H. Westmacott, *Phil. Mag.*, (8), 3, 1958, p. 897.

(12) J. Silcox et J. M. Whelan, *Phil. Mag.*, (5), 49, 1960, p. 1.

(13) K. W. Wesmacott, D. Hull, R. S. Barnes et R. F. Smallman, *Phil. Mag.*, (8), 4, 1959, p. 1089.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Existence d'orientations préférentielles dans l'aluminium de « zone fondue » contenant de faibles additions d'éléments étrangers.* Note (*) de Mlle **Colette Frois** et M. **Omourtague Dimitrov**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'addition à l'aluminium de « zone fondue » de petites quantités d'éléments étrangers provoque dans le domaine de transition précédemment défini ([1]) (concentration atomique 2.10^{-6} à 50.10^{-6} dans le cas des additions de cuivre), l'apparition d'orientations préférentielles nettement marquées.

L'étude de l'influence exercée par les impuretés cuivre et magnésium sur la vitesse de croissance des nouveaux cristaux, au cours de la recristallisation de l'aluminium consécutive à un fort laminage, nous a permis de montrer qu'il existe, à une température donnée, trois domaines de concentration ([1]). Au cours de ces essais, l'examen en lumière polarisée d'échantillons recristallisés ou en cours de recristallisation, ayant subi un polissage électrolytique suivi d'une oxydation anodique permet, d'après la teinte donnée par la pellicule épitaxique d'alumine, de mettre en évidence les différences d'orientation entre les cristaux qui on été ensuite précisées par diffraction des rayons X. On peut ainsi faire les observations suivantes, concernant l'orientation des nouveaux cristaux formés :

a. Domaine des faibles concentrations (*par exemple pour les additions de cuivre, concentration atomique inférieure à* 2.10^{-6}). — Dans ce cas, la vitesse de croissance et son énergie d'activation (13 100 cal/at-g) sont sensiblement égales à celles qu'on observe dans l'aluminium de « zone fondue » et indépendantes de la teneur en élément d'addition. Les nouveaux cristaux présentent, d'après l'observation micrographique, des orientations apparemment quelconques, mais l'aspect des diagrammes de rayons X de Debye-Scherrer révèle l'existence d'une texture de recristallisation.

b. Domaine des fortes concentrations (*concentration atomique en cuivre supérieure à* 50.10^{-6}). — Dans ce domaine on observe un deuxième type de croissance dont les caractéristiques sont différentes de celles trouvées dans l'aluminium de « zone fondue » : la vitesse de croissance est beaucoup plus faible et diminue quand la teneur en impuretés croît; l'énergie d'activation correspondante est nettement plus élevée (33 000 cal/at-g dans le cas des additions de cuivre). Par contre, l'observation micrographique ne révèle pas non plus d'orientation préférentielle très marquée et les diagrammes de rayons X mettent en évidence une texture analogue à celle qui existe dans les échantillons d'aluminium de « zone fondue ».

c. Domaine de transition (*concentration atomique en cuivre voisine de* 15.10^{-6}). — Ce domaine correspond à des alliages dont la concentration est légèrement supérieure à la concentration critique, à partir de laquelle l'influence de l'impureté considérée sur la recristallisation devient sensible.

Il se produit dans ces alliages un développement rapide de cristaux correspondant au premier type de croissance; mais ceux-ci n'envahissent pas tout le volume de l'échantillon et, dans les parties qui restent écrouies, se développent des cristaux qui d'après leur vitesse de croissance et leur aspect micrographique correspondent au deuxième type de croissance.

Par contre, l'aspect micrographique des cristaux du premier type est ici différent de celui qu'on observe dans le métal très pur : sur des plages étendues de l'échantillon, les nouveaux cristaux à développement rapide présentent tous des teintes très voisines en lumière polarisée. Il apparaît donc qu'il existe pour ces cristaux une orientation préférentielle nettement marquée. Une étude préliminaire par diffraction des rayons X a montré que, avec une dispersion de 10 à 15°, l'orientation de ces cristaux semble liée à celle de la matrice écrouie par une relation identique à celle qui a été trouvée par Beck (rotation de 40° autour d'un axe $\langle 111 \rangle$) ([2]). De plus, ces cristaux ont un axe $\langle 210 \rangle$ très voisin de la direction de laminage.

Nos essais de recristallisation effectués après un fort écrouissage montrent donc que de petites quantités d'éléments étrangers ajoutées dans l'aluminium de « zone fondue » ont une influence considérable sur l'orientation des nouveaux cristaux, dans un domaine limité de concentration situé immédiatement au-dessus de la concentration critique. Aust et Rutter ont obtenu, dans des conditions expérimentales très différentes, des résultats analogues en ce qui concerne l'apparition d'orientations préférentielles dans le plomb très pur contenant des additions d'étain ([3]).

(*) Séance du 27 février 1961.

([1]) C. Frois et O. Dimitrov, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2344.

([2]) P. A. Beck et H. Hu, *Trans. A. I. M. E.*, 185, 1949, p. 627.

([3]) K. T. Aust et J. W. Rutter, *Trans. A. I. M. E.*, 215, 1959, p. 119.

(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence de divers facteurs sur l'évolution des sous-grains de polygonisation au cours des cycles thermiques dans l'aluminium polycristallin.* Note (*) de MM. **Gérard Wyon**, **Jean-Mary Marchin** et **Paul Lacombe**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous avons signalé [1] que des chauffages et des refroidissements répétés amènent une simplification du réseau des sous-joints dans les polycristaux d'aluminium. Cette étude a été poursuivie par Montuelle sur des monocristaux [2]. Nous préciserons la cinétique du phénomène par des méthodes micrographique et cristallographique.

Les réactifs à figures de corrosion [3] ou à microfigures [1] ne révèlent les parois de dislocations que si celles-ci sont « décorées » par des impuretés. Pour étudier l'évolution des sous-structures au cours des cycles thermiques, même sur les aluminiums les plus purs, nous avons donc mis à profit les figures thermiques qui apparaissent au refroidissement, depuis les températures relativement élevées, à la surface de l'aluminium au préalable poli électrolytiquement [1], [4], [5], [6]. Les discontinuités dans le film d'oxyde correspondent exactement aux sous-joints de polygonisation révélés par la méthode de rayons X de Schulz [7]. L' « attaque thermique » a ainsi permis de confirmer nos résultats [1], [8] concernant l'influence des cycles thermiques sur la simplification du réseau des sous-joints et de préciser le rôle de divers facteurs sur la cinétique de croissance des sous-grains :

1° La pureté de l'aluminium n'a pas d'effet appréciable, du moins pour des aluminiums contenant de 0,5 à 100 atomes de fer par million, pourvu que les cycles aient une température maximale élevée (600 à 650° C).

2° La vitesse de chauffage au cours de chaque cycle a peu d'influence (dans la gamme allant de 300°/h à 300°/mn).

3° La vitesse de refroidissement, tant qu'elle reste inférieure à 500°/mn, affecte peu la cinétique d'évolution des sous-grains. Un refroidissement plus rapide (trempe à l'eau ou à l'huile depuis 600-650° C) complique au contraire le réseau des sous-joints.

4° La durée variable de maintien à la température maximale du cycle (de 1 à 250 h) ne modifie pas la cinétique de croissance. Par contre, la température maximale du cycle doit dépasser 500° C pour permettre une évolution sensible de la sous-structure par cyclage. Cette température maximale est trouvée d'autant moins élevée que le métal est plus pur.

5° Le nombre de cycles thermiques antérieurement subis par le métal est le facteur qui modifie le plus l'importance des phénomènes observés entre deux cycles successifs. L'aire S_N du sous-grain, visible à la surface de l'échantillon, est environ doublée chaque fois que le nombre de cycles thermiques double ($S_N/S_{2N} = 0,5$ à $0,6$). Ainsi la taille des sous-grains

varie beaucoup plus vite au cours des premiers cycles, sans que pour autant le processus de croissance tende vers l'arrêt total pour un nombre très important de cycles (160 cycles).

6° La dimension initiale des sous-grains avant cyclage ne modifie pas la cinétique de croissance de la sous-structure. Une taille donnée de sous-grains sera donc obtenue pour un nombre de cycles d'autant plus faible que la taille initiale sera plus grande. Il s'ensuit que l'évolution de la sous-structure apparaît moins rapide quand l'échantillon est initialement très finement polygonisé.

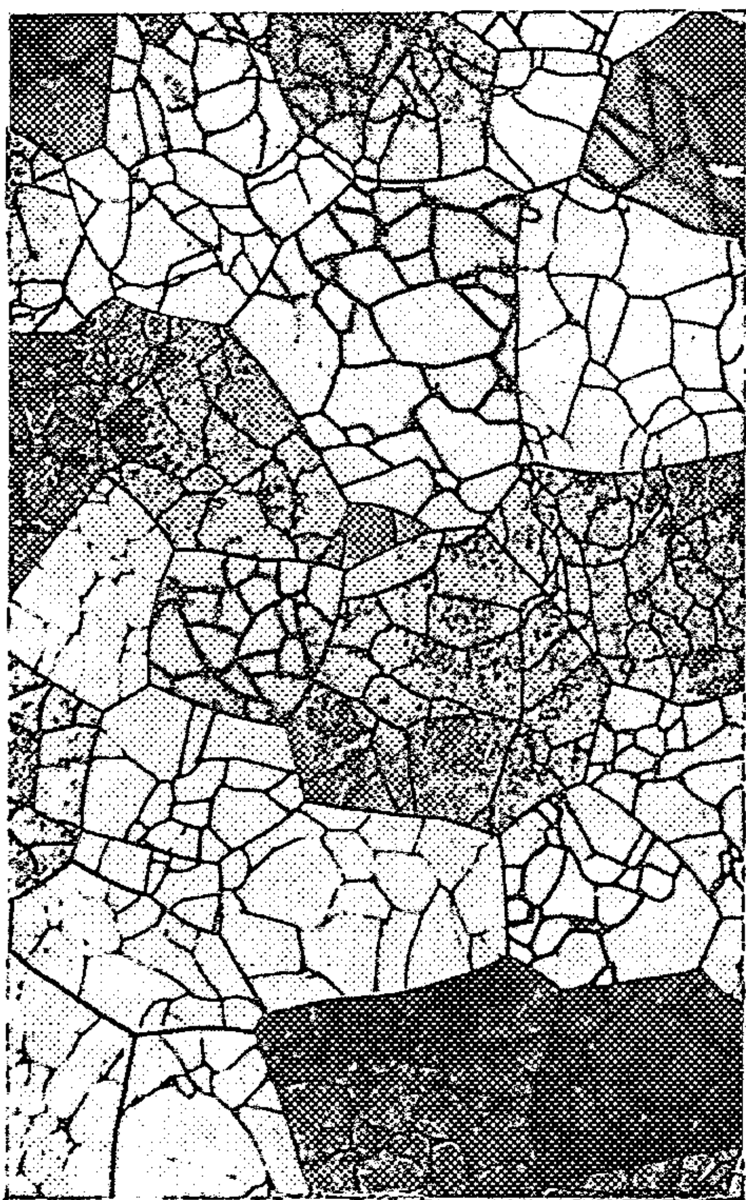


Fig. 1.



Fig. 2.

Fig. 1. — Aluminium à 3 atomes de fer par million, après 10 cycles thermiques entre 650 et 20° C (chauffages et refroidissements à 300°/mn). (G × 5.)

Fig. 2. — Même endroit que sur la figure 1, après 160 cycles thermiques. Noter l'absence de sous-joint dans les grains *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, *f*. (G × 5.)

7° La grosseur du grain ne joue qu'un rôle indirect : les contours intergranulaires ne font que limiter les dimensions des sous-grains sans modifier leur cinétique de croissance. Les grains les plus fins sont donc fréquemment les premiers privés de sous-joints à la suite des cycles thermiques (*fig.* 1 et 2).

8° La simplification du réseau de sous-joints est aussi rapide, que les cycles soient effectués entre 650 et 20° C ou entre 650 et 550° C.

Nous avons enfin observé que la diminution du nombre de sous-grains a lieu selon trois processus :

— déplacement des parois de dislocations et annihilation de certaines d'entre elles par d'autres sous-joints ou par les joints voisins;

— disparition *sur place* de certains sous-joints par diminution progressive du nombre de leurs dislocations, conduisant à une réduction de la désorientation entre sous-grains voisins. Ce processus, assez général, est déjà observable après un nombre de cycles relativement limité (*fig.* 3 et 4);

— croissance préférentielle de certains sous-grains (phénomène relativement rare).

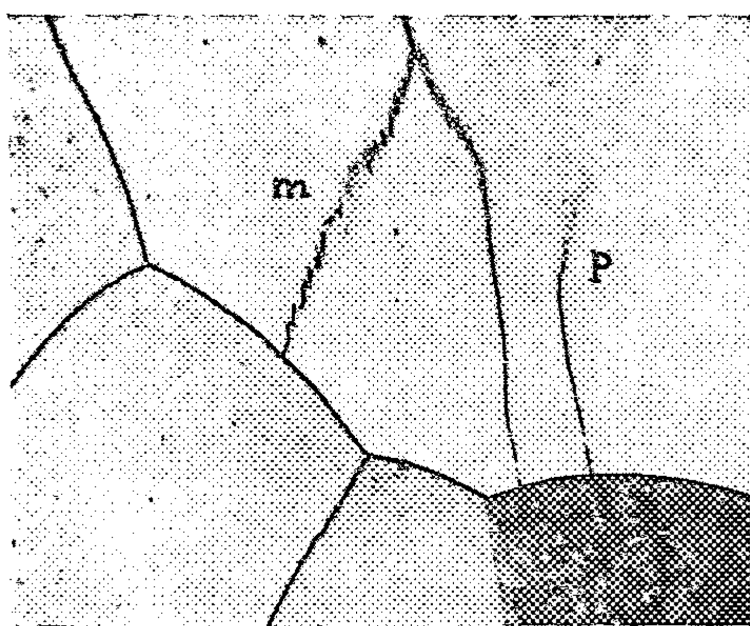


Fig. 3.



Fig. 4.

Fig. 3. — Aluminium à 50 atomes de fer par million, après 8 cycles thermiques entre 630 et 20° C, avec chauffage et refroidissements lents (300°/h), plus 1 cycle final entre 630 et 20° C avec refroidissement à l'air (300°/mn.) (G × 5.)

Fig. 4. — Image du grain de la figure 3, obtenue par la méthode radiocristallographique de Schulz. Remarquer le sous-joint diffus *m* et le sous-joint interrompu *p*. (G × 5.)

En conclusion, parmi ces résultats, ceux relatifs au rôle de la vitesse de chauffage ou de refroidissement et ceux concernant l'influence de la température minimale du cycle thermique incitent à penser que les lacunes jouent un rôle essentiel dans le mécanisme de croissance des sous-grains. Les tensions internes et les impuretés peuvent agir secondairement en réduisant, dans certains cas, la vitesse de croissance observée.

(*) Séance du 27 février 1961.

(1) G. Wyon, J. M. Marchin et P. Lacombe, *Rev. Met.*, n° 6, 1959, p. 549.

(2) P. Lesbats et J. Montuelle, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4154.

(3) G. Wyon et J. M. Marchin, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2420; G. Wyon et P. Lacombe, *Reports of 1954 Bristol Conference " Defects in crystalline solids "*, édité par " The Physical Society ", p. 187.

(4) G. Wyon, J. M. Marchin et P. Lacombe, *Rev. Mét.*, n° 12, 1956, p. 945.

(5) P. Lacombe et L. Beaujard, *Rev. Mét.*, n° 9, 1948, p. 317.

(6) P. E. Doherty et R. S. Davis, *Acta Mét.*, 7, 1958, p. 118.

(7) L. G. Schulz, *J. Metals*, 6, 1954, p. 1082.

(8) Discussion du rapport de J. Montuelle, *Colloques internationaux du C. N. R. S.*, Paris, 12-14 octobre 1959, C. N. R. S., 1960, p. 185.

(*Centre de Recherches métallurgiques, École des Mines, Paris.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur la nucléation de l'oxyde formé par oxydation du cadmium solide.* Note (*) de M. **Florent Bouillon** (1) et Mme **Marcelle Jardinier-Offergeld** (2), transmise par M. Jean Timmermans.

Les processus de nucléation qui peuvent se produire au cours de l'oxydation des métaux n'ont été observés jusqu'à présent qu'après réaction à température élevée (3) et sous pression réduite d'oxygène.

En outre, les composés formés étaient des semi-conducteurs du type *p* (FeO, Cu_2O, Ag_2O, Cu_2S, NiO) (3), et les conditions expérimentales telles, qu'à pression atmosphérique, se formeraient des couches d'oxyde épaisses.

Pour vérifier la généralité du phénomène de nucléation, nous avons essayé de la mettre en évidence dans un système métal-oxyde fort différent.

Nous avons donc choisi le système Cd/CdO, qui présente les caractères suivants :

Le cadmium fond à 321° C, alors que l'oxyde est stable à cette température. On peut donc facilement oxyder le métal à une température proche de son point de fusion, tout en restant peu élevée.

Dans ces conditions, dans l'oxygène à pression atmosphérique, on obtient toujours des films minces d'oxyde.

Enfin, l'oxyde de cadmium est un semi-conducteur de type *n*.

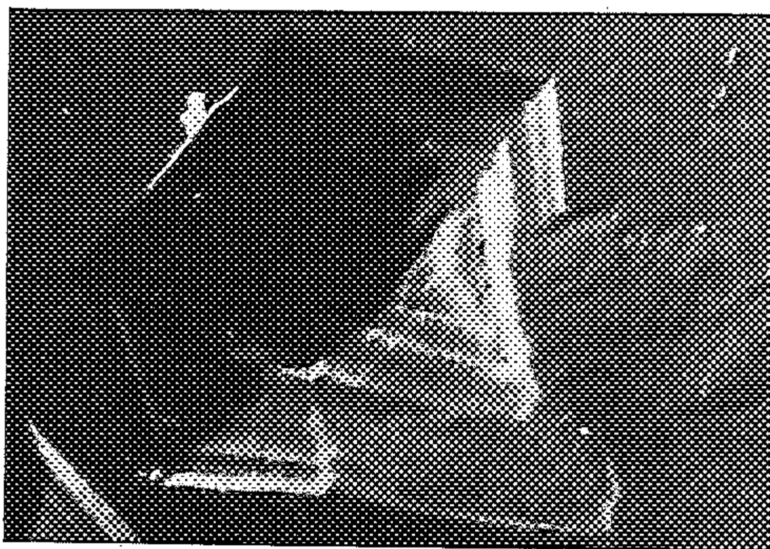
Nous avons effectué nos expériences sur du cadmium pur (A. S. A., $99{,}99^{+}\%$ ou Vieille Montagne, 99,997 %), poli électrolytiquement dans l'acide phosphorique 830 g/l.

Les oxydations se faisaient soit sous pression réduite, soit sous faible pression partielle d'oxygène, la pression totale étant maintenue égale à la pression atmosphérique par addition d'un gaz inerte.

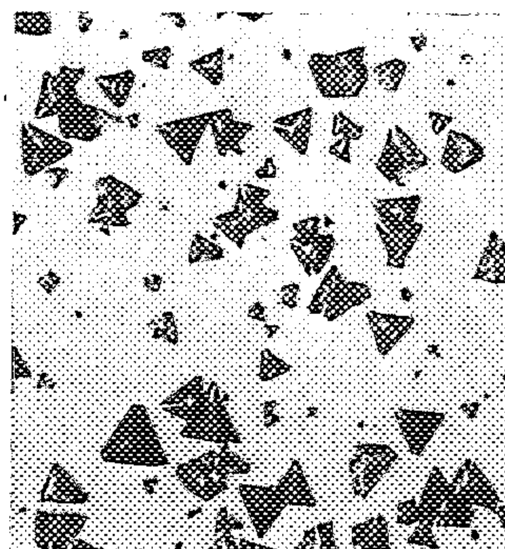
Ce procédé nous permettait de vérifier l'incidence de l'évaporation du métal sur le processus étudié.

Dans ces conditions, nous avons pu, par microscopie optique, détecter l'existence du phénomène de nucléation dans l'oxyde pour des pressions partielles d'oxygène comprises entre 4.10^{-2} et 100 mm de mercure et à des températures s'étalant entre 200 et 320° C (*fig.* 1).

Au début de la réaction, nous avons trouvé une période d'incubation, suivie d'une période de nucléation et de croissance des cristallites. L'étude cinétique du phénomène (4) montre que le métal peut encore s'évaporer pendant la période d'incubation. La fin de cette période, qui peut donc se caractériser ici par une diminution de poids de l'échantillon, coïncide précisément avec l'apparition des germes, dont le nombre reste ensuite constant au cours du temps jusqu'à recouvrement total de la surface du métal par un film d'oxyde continu.

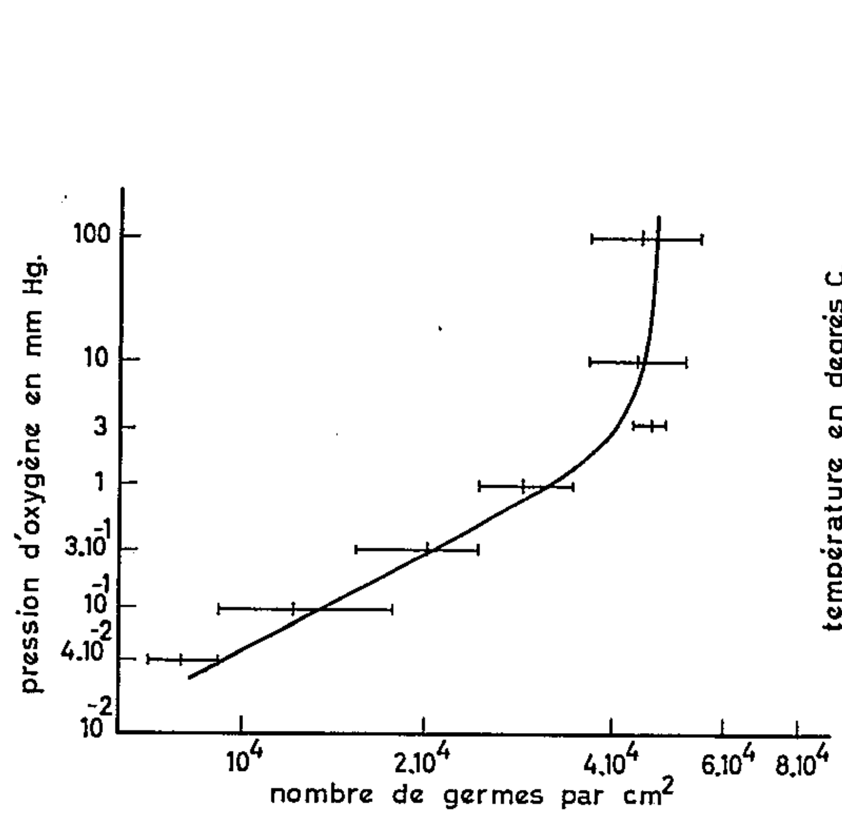


Réplique Ag-SiO ombrage or-manganine (G × 22 500).



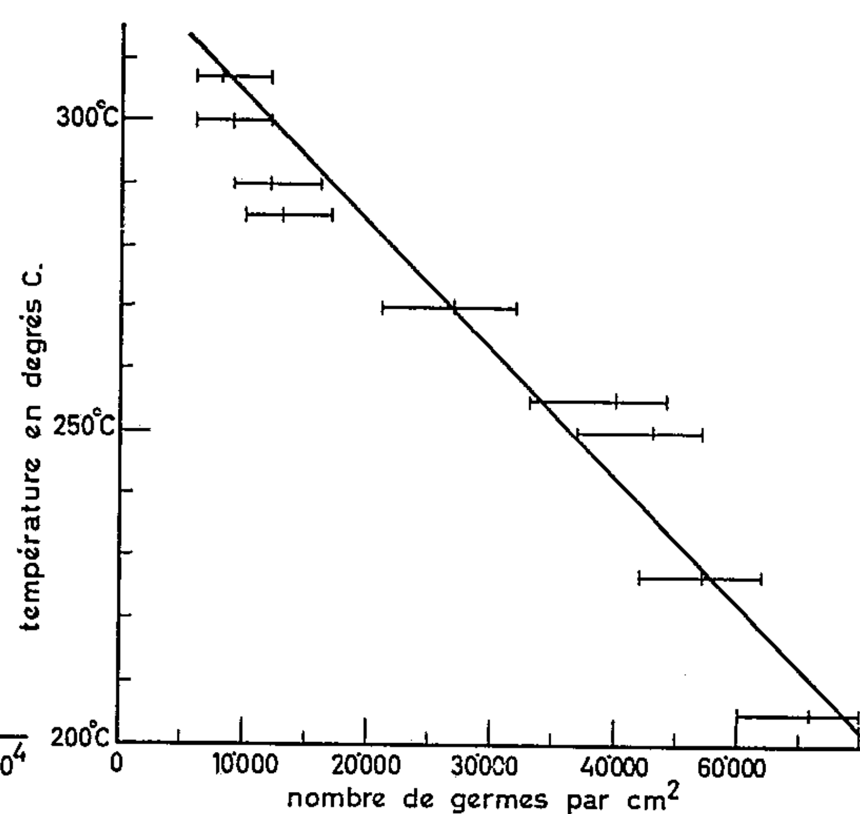
Microphotographie (G × 1 000).

Fig. 1. — Cd 99,99+ %. Face (0001), 290° C, $p_{O_2} = 10^{-1}$ mm Hg.



Influence de la pression partielle d'oxygène sur le nombre des germes.

Fig. 2. — Orientations (0001) et (10$\bar{1}$0), 290° C.



Influence de la température sur le nombre des germes.

Fig. 3. — Orientations (0001) et (10$\bar{1}$0), pression partielle d'oxygène : 10^{-1} mm Hg.

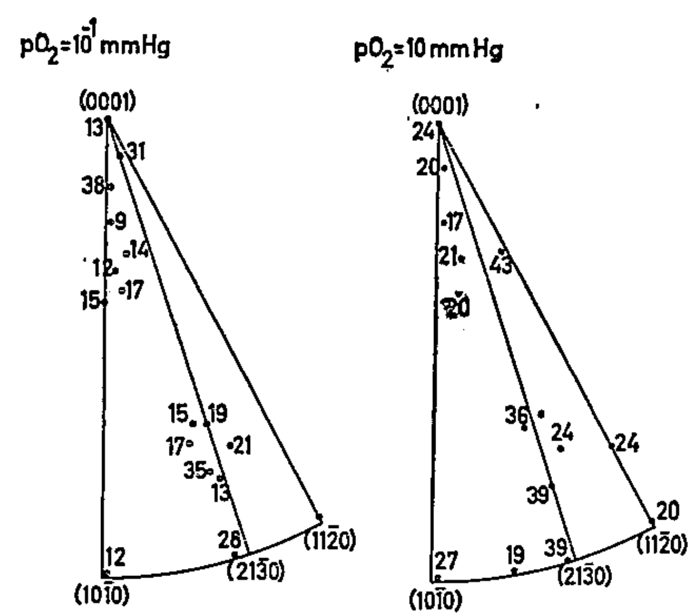
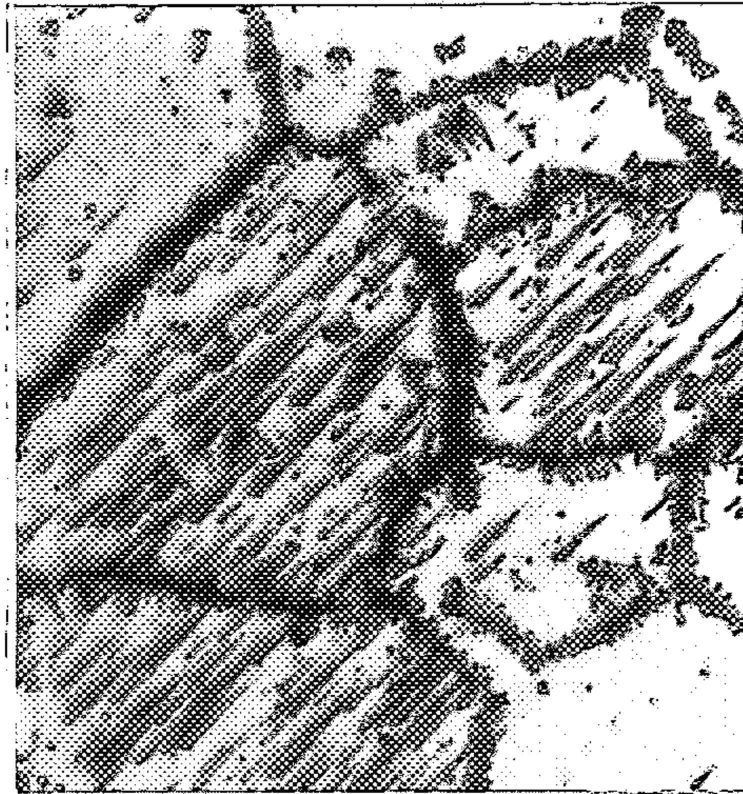


Fig. 4. — Influence de l'orientation cristalline du cadmium sur le nombre de germes d'oxyde à 290° C.



Cd face (21$\bar{3}$2), 10^{-1} mm Hg O_2, 18 mn, 290° C.



Polycristal Cd 10^{-1} mm Hg O^2, 10 mn, 290° C.

Fig. 5. — Alignements des germes sur les joints de grains.

En changeant la pression partielle d'oxygène (*fig.* 2), la température (*fig.* 3) et l'orientation cristalline du métal (*fig.* 4), nous avons pu faire varier le nombre de germes dans des proportions importantes.

Il existe une relation étroite entre l'orientation cristalline de la surface du métal et la forme des germes.

Remarquons à ce propos que certains joints de grains et bandes de déformation constituent des lieux de prédilection pour l'apparition des germes; ils y forment des alignements (*fig.* 5) identiques à ceux observés par Oudar [5] au cours de la sulfuration du cuivre.

Enfin, l'étude, par microscopie et diffraction électronique localisée, de l'oxyde décollé du métal montre que les germes sont des monocristaux [6], entre lesquels existe un film d'oxyde beaucoup plus mince.

On constate donc que les caractéristiques du processus de germination de l'oxyde de cadmium sont pratiquement identiques à celles de l'oxyde de cuivre, étudié par Bénard et ses collaborateurs, et dans ce laboratoire.

(*) Séance du 13 février 1961.

(1) Associé au Fonds National de la Recherche Scientifique.

(2) Chargée de Recherches au Fonds National de la Recherche Scientifique.

(3) J. Bardolle et J. Benard, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 231 et 239, 1954, p. 706; F. Grønlund et J. Benard, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 624; E. Menzel et W. Stossel, *Naturwissenschaften*, 41, 1954, p. 302; J. Oudar et J. Benard, *Acta Met.*, 7, 1959, p. 295; E. Menzel et C. Menzel-Kopp, *Z. Naturforsch.*, 13 *a*, 1958, p. 985; U. M. Martius, *Canad. J. Phys.*, 33, 1955, p. 466.

(4) F. Bouillon, M. Jardinier-Offergeld et G. Van der Schrick, *4th International Congress on the Reactivity of Solids*, Amsterdam, 1960, Discussion.

(5) J. Oudar, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2191.

(6) F. Bouillon, M. Jardinier-Offergeld, C. Kaeckenbeeck-Van der Schrick et J. Stevens, *European Conf. on Electron Microscopy*, Delft, 1960.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Comportement de l'acide hydroxypyruvique* $CH_2OH—CO—COOH$. Note de MM. **Maurice Fleury** et **Pierre Souchay**, présentée par M. Georges Champetier.

L'acide hydroxypyruvique fournit, en milieu alcalin, des trimères très stables, dont une forme ènediolique très réductrice; étude polarographique.

Par action de NaOH sans excès, (pH < 9) sur l'acide bromopyruvique, on obtient des solutions d'acide hydroxypyruvique [1]. Une étude plus approfondie montre que :

1° la quantité de NaOH nécessaire n'est pas de deux moles suivant



$$CH_2Br—CO—COOH + 2OH^- \rightarrow CH_2OH—CO—COO^- + Br^- + H_2O$$

mais voisine de 5/3 quoique Br^- se trouve entièrement libéré, ce qui exclut une hydrolyse incomplète;

2° en milieu de pH 8,5-12, la solution obtenue présente une vague polarographique cathodique d'environ 1,3 F, qui disparaît à la longue, d'autant plus rapidement que le pH est plus élevé;

3° en milieu alcalin apparaissent deux vagues anodiques d'environ 1,3 F chacune, caractéristiques de l'oxydation d'un ènediol très activé dont la présence est confirmée par le spectre, et dont le pouvoir réducteur est remarquablement élevé : $E_{1/2} = -0,25$ V et $E_{1/2} = -0,65$ V dans la soude N. Cette dernière valeur est exceptionnellement négative [2];

4° les valeurs anormales obtenues dans les essais précédents nous ont incités à compléter nos informations par un titrage cryoscopique de l'acide bromopyruvique M/4 par la soude 5 M, au point de transition de Na_2SO_4.

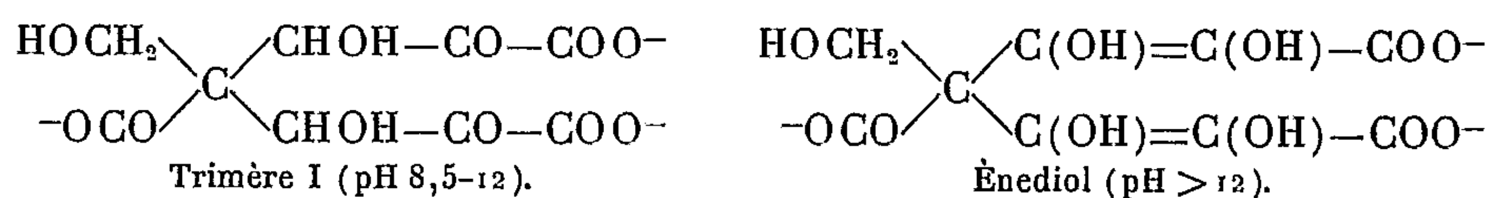
La courbe donnant l'abaissement cryoscopique Δ en fonction des équivalents x de NaOH par mole d'acide bromé donne jusqu'en $x = 1$ un Δ normal (neutralisation de l'acide).

La deuxième partie ($1 < x < 5/3$) représente la libération des ions Br^-, qui est complète en $x = 5/3$. Si l'on retranche en ce point l'abaissement de Na Br, soit 0°,45, on obtient pour l'hydroxypyruvate un $\Delta = 0°,15$, donc Δ moléculaire de 6, soit 1/3 d'un abaissement normal : l'hydroxypyruvate est tricondensé.

Entre 5/3 et 2, Δ est constant, puis se remet à croître au-delà de 2, en raison des ions OH^- libres, mais Δ est inférieur à l'abaissement que pourrait fournir l'excès de NaOH, preuve de l'existence d'une acidité faible, correspondant sans doute à l'ion ènediolate.

La trimérisation de l'hydroxypyruvate doit être telle qu'elle fasse disparaître une seule fonction CO sur trois (vagues de 4/3 F au lieu de 2 F); les deux autres CO étant réductibles doivent se trouver en α d'un $—CO_2H$.

On est conduit au schéma ci-dessous :



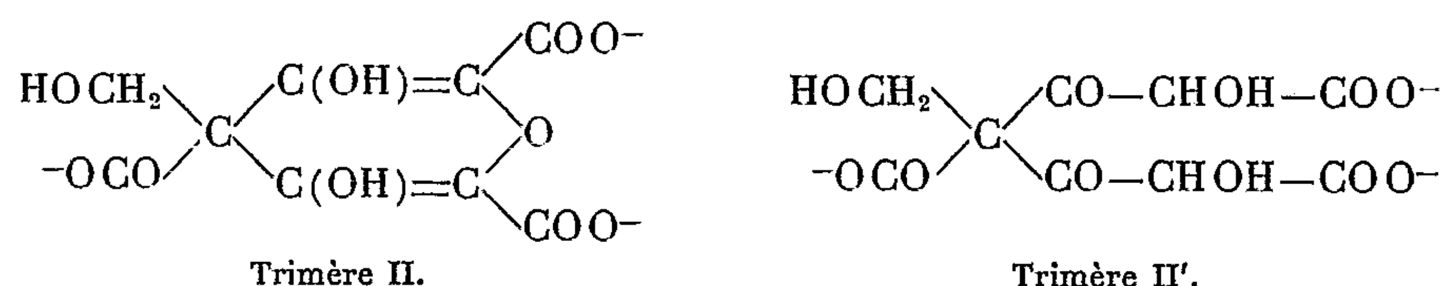
Trimère I (pH 8,5-12). Ènediol (pH > 12).

Si la condensation était de nature acétalique, l'alcalinisation ne pourrait pas donner un ènediol-α carboxylé. Deux tiers d'équivalent NaOH, puis un autre tiers pouvant réagir (*voir* 1° et 4°), il existe deux acidités fortes et une troisième faible (pK 11 à 12), à moins qu'un carboxyle ne soit lactonisé avec —CH_2OH. Quant à l'acidité des OH ènedioliques, elle correspondrait à un pK de l'ordre de 13,3 à 13,7 ,ainsi que le laisse penser la dernière partie de la courbe cryoscopique, comparée au Δ théorique, si NaOH restait libre [4] .A ces acidités faibles correspond un sel de baryum insoluble, qui a été préparé; redécomposé par les ions SO_4^{2-} à l'abri de l'air, il fournit les vagues anodiques déjà décrites.

Le trimère obtenu à pH 11, que nous dénommerons I, donne les réactions polarographiques des cétones : vague cathodique de réduction en milieu alcalin (*voir* ci-dessus); formation d'une semicarbazone spécifique dans un milieu de base à la semicarbazide [3]. A pH < 5, il conserve ces propriétés; à pH > 8, par contre, il les perd tout en restant trimérisé (comme le montre la non-variation de Δ) et en conservant la capacité de fournir l'ènediol activé par alcalinisation : cette forme a été appelée II. On l'obtient aussi, directivement et exclusivement, par acidification de l'ènediolate. Ce qui semble indiquer que la transformation trimère I → trimère II, à pH 11, doit se faire par l'intermédiaire de l'ènediolate, suivant le mécanisme


$$—CHOH—CO—CO_2^- \rightleftharpoons —C(OH)=C(OH)—CO_2^- \rightarrow \text{trimère II.}$$

Puisque dans l'ènediol, deux carbones sont en position favorable et portent les fonctions nécessaires pour donner un cycle pyrannique, on attribuera à II la structure ci-dessous :



Trimère II. Trimère II'.

Nous avons entrepris l'étude de quelques réactions de II : quel que soit leur mécanisme, il est commode d'admettre que celui-ci réagit sous forme ouverte, par déplacement d'équilibre. Celle-ci pourrait être I, ou, plus probablement II', qui dérive du même ènediol et s'accorde mieux avec la réactivité et les facilités de scission de II.

a. Décarboxylation. — Le vieillissement de II s'accompagne d'une perte d'environ 0,5 CO_2 par mole de monomère. La facilité de départ de CO_2 s'explique bien par la formule II', où chaque CO est en β de deux groupes

carboxyles : le mécanisme permettant d'aboutir à un tel bilan reste à élucider, mais il est remarquable que les produits de réaction présentent la réaction d'un carbonyle : semicarbazone polarographiable correspondant à un CO non activé.

A chaud et en milieu alcalin, la décarboxylation est complète (1 CO_2 par monomère); elle conduirait à CH_2OH—$CH(CO$—$CH_2OH)_2$, en conformité avec les résultats de Dickens et Williamson ([5]) qui ont prouvé la formation d'érythrulose. Il suffit d'admettre une coupure sur le carbone tertiaire, CH_2OH—CHO libéré se polymérisant en tétrose, comme nous l'avons vérifié par cryoscopie, en milieu alcalin.

b. Action de la semicarbazide. — On obtient un produit présentant les caractéristiques de la semicarbazone de l'aldéhyde glycolique; sa formation correspond à 50 % de monomère, et est accompagnée d'un égal dégagement de CO_2. On doit ainsi admettre la formation d'une semicarbazone se décarboxylant spontanément et conduisant, soit à une semicarbazone de structure rappelant celle de CH_2OH—CHO, soit à la semicarbazone de CH_2OH—CHO elle-même, à la suite d'une coupure plus poussée.

c. Action de l'iode. — L'iode ne réagit instantanément qu'à raison de 1 équiv par mole de monomère. Après acidification de l'ènediol à pH 5,5 et oxydation par l'iode, on obtient un mélange de semicarbazones correspondant à 15 % de CH OH CHO, 42 % de CHO—CO—COOH et 10 % de COOH—CO—COOH ou de semicarbazones de types analogues, rapportées à 100 % de monomère.

En milieu chlorhydrique de pH $\leqq 1$, on a isolé et identifié la disemicarbazone de CHO—CO—CO OH.

(1) D. Sprinson et E. Chargaff, *J. Biol. Chem.*, 1946, p. 164.
(2) Tous les E sont exprimés par rapport à l'électrode à calomel saturée.
(3) P. Souchay et M. Graizon, *Chim. Anal.*, 36, 1954, p. 85.
(4) P. Souchay et R. Schaal, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 17, 1950, p. 819.
(5) F. Dickens et D. Williamson, *Biochem. J.*, 68, 1958, p. 74-81.

(*Laboratoire de Chimie P. C. B. IV, Faculté des Sciences, Paris.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la structure et les propriétés de l'aluminate de sodium* $NaAlO_2$ *et de ses solutions solides avec le ferrite* $NaFeO_2$. Note (*) de Mlle **Jeanine Théry**, MM. **Daniel Briançon** et **Robert Collongues**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans plusieurs publications précédentes (¹), (²) nous avons décrit la préparation et les propriétés principales du ferrite de sodium $NaFeO_2$. L'aluminate correspondant $NaAlO_2$ a été peu étudié et la structure proposée pour ce composé (³) ne permet pas d'interpréter sa miscibilité totale avec le ferrite.

Dans cette Note nous nous proposons d'étudier la structure et les propriétés essentielles de l'aluminate $NaAlO_2$ et de ses solutions solides avec le ferrite $NaFeO_2$.

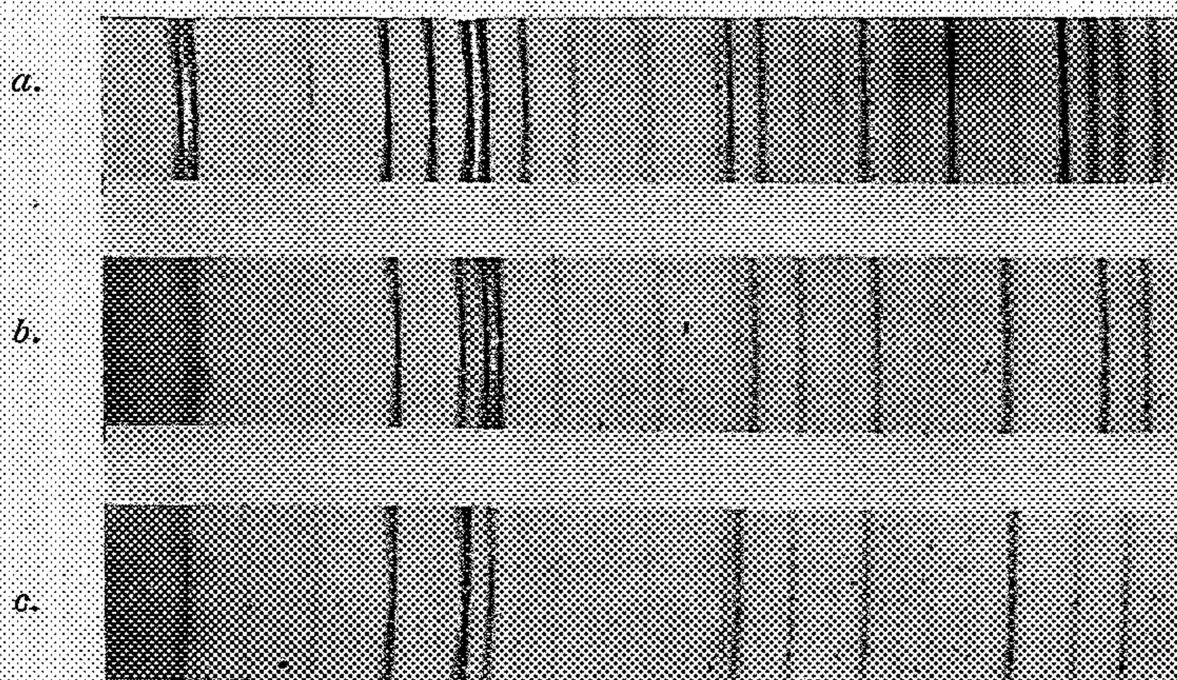


Fig. 1. — Diagrammes de Debye-Scherrer (rayonnement monochromatique $\lambda K\alpha$ Co) : *a.* du ferrite $NaFeO_2\beta$; *b.* de l'aluminate $NaAlO_2\beta$; *c.* de l'aluminate $NaAlO_2\gamma$.

Nous préparons l'aluminate de sodium par réaction à l'état solide à 800° dans une nacelle de platine entre l'acétate d'aluminium et le carbonate de sodium.

L'aluminate $NaAlO_2$ existe sous deux variétés allotropiques :

a. une variété stable à basse température (β) dont le diagramme de Debye-Scherrer est tout à fait analogue à celui de la variété β orthorhombique du ferrite (*fig.* 1 *a* et *b*). Sa structure est orthorhombique et ses paramètres cristallins sont comparables à ceux du ferrite :

$NaAlO_2$: $a = 5,376$ Å ; $b = 5,216$ Å ; $c = 7,075$ Å ;
$NaFeO_2$: $a = 5,672$ Å ; $b = 5,377$ Å ; $c = 7,316$ Å.

La structure est du groupe C_{2v}^{9} — P*na*; les ions Na et Al sont entourés de tétraèdres d'oxygène n'ayant en commun que des sommets (⁴).

b. une variété stable à haute température (γ) qui peut être conservée par trempe à la température ordinaire. Son diagramme de Debye-Scherrer voisin de celui de la variété β peut être interprété en admettant l'existence d'une maille quadratique d'arêtes : $a' = b' = 5{,}325$ Å ; $c' = 7{,}058$ Å (*fig.* 1 *b* et *c*).

L'analogie de structure β-γ entraîne la conservation des règles d'extinction et indique que les arêtes a' et b' de même longueur ne jouent pas des rôles identiques. La symétrie réelle peut donc être orthorhombique comme celle de l'aluminate β ou du ferrite β.

La température de transformation $\beta \rightleftharpoons \gamma$ est 470°. La transformation est réversible. Elle s'accompagne d'une légère anomalie dilatométrique

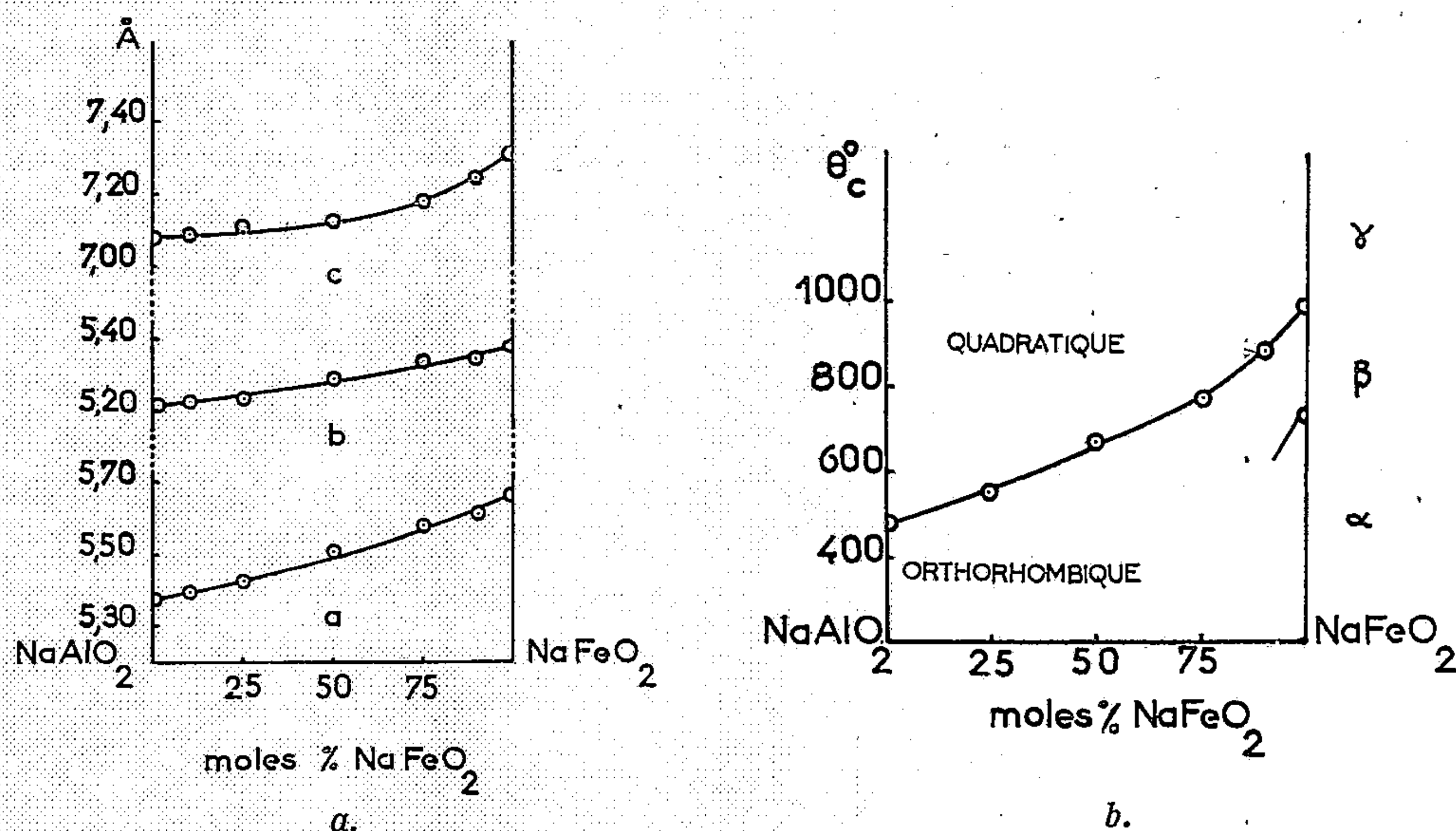


Fig. 2.
a. Variation des paramètres cristallins des solutions solides orthorhombiques $NaAlO_2\,\beta$-$NaFeO_2\,\beta$.
b. Variation de la température de transformation orthorhombique-quadratique des solutions solides $NaAlO_2\,\beta$-$NaFeO_2\,\beta$.

correspondant à une dilatation de l'ordre de 0,7 % en volume. Cette valeur mesurée est en bon accord avec la valeur calculée à partir des données cristallographiques (0,88 %) :

$$V_{4\,NaAlO_2\,\beta} = 198{,}43\ \text{Å}^3, \qquad V_{4\,NaAlO_2\,\gamma} = 200{,}2\ \text{Å}^3.$$

La transformation présente une certaine hystérésis et se produit à 320° au cours du refroidissement.

Par broyage à la température ordinaire de la forme γ obtenue par trempe, la forme β est régénérée.

L'aluminate de sodium $NaAlO_2\,\beta$ forme avec le ferrite $NaFeO_2\,\beta$ une série continue de solutions solides. Nous avons préparé ces solutions solides par réaction à l'état solide à 1 050° entre les deux constituants, puis recuit à plus basse température.

Les paramètres cristallins de ces solutions solides augmentent régulièrement lorsque la teneur en ferrite augmente (*fig.* 2 *a*).

La dissolution du ferrite dans l'aluminate élève la température de transformation orthorhombique-quadratique de ce composé (*fig.* 2 *b*). Par exemple pour une solution solide contenant 50 % de ferrite la température de transformation est 670°. Finalement pour le ferrite pur la température de transformation est 1 010°. Ainsi se trouve interprétée la transformation à 1 010° du ferrite $NaFeO_2\beta$ que nous avions signalée dans nos précédentes publications (1), (2), mais que nous n'avions pu expliquer par suite de l'impossibilité de conserver par trempe la forme de haute température.

Au-dessus de la température de transformation, l'aluminate $NaAlO_2\gamma$ et le ferrite $NaFeO_2\gamma$ forment également une série continue de solutions solides. Mais les solutions solides contenant plus de 25 % $NaFeO_2$ ne peuvent être conservées par trempe à la température ordinaire. Les paramètres cristallins de ces solutions solides augmentent lorsque la teneur en ferrite augmente par exemple pour une solution solide contenant 20 % mol $NaFeO_2$:

$$a = 5{,}341\ \text{Å}, \qquad c = 7{,}089\ \text{Å}, \qquad V = 202{,}2\ \text{Å}^3.$$

Par extrapolation on peut déduire grossièrement les paramètres du ferrite quadratique $NaFeO_2\gamma$:

$$a = b \neq 5{,}56\ \text{Å}\,; \qquad c = 7{,}30\ \text{Å}.$$

(*) Séance du 27 février 1961.

(1) J. Théry et R. Collongues, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2003.
(2) R. Collongues et J. Théry, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 1141.
(3) Beletskii et Saksonov, *Zhur. Neorg. Khim*, 4, 1959, p. 972.
(4) Bertaut et Blum, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 429.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Chlorométhylation du benzosubérane*. Note (*) de MM. **Robert Granger**, **Henri Orzalesi** et **Alain Muratelle**, transmise par M. Marcel Delépine.

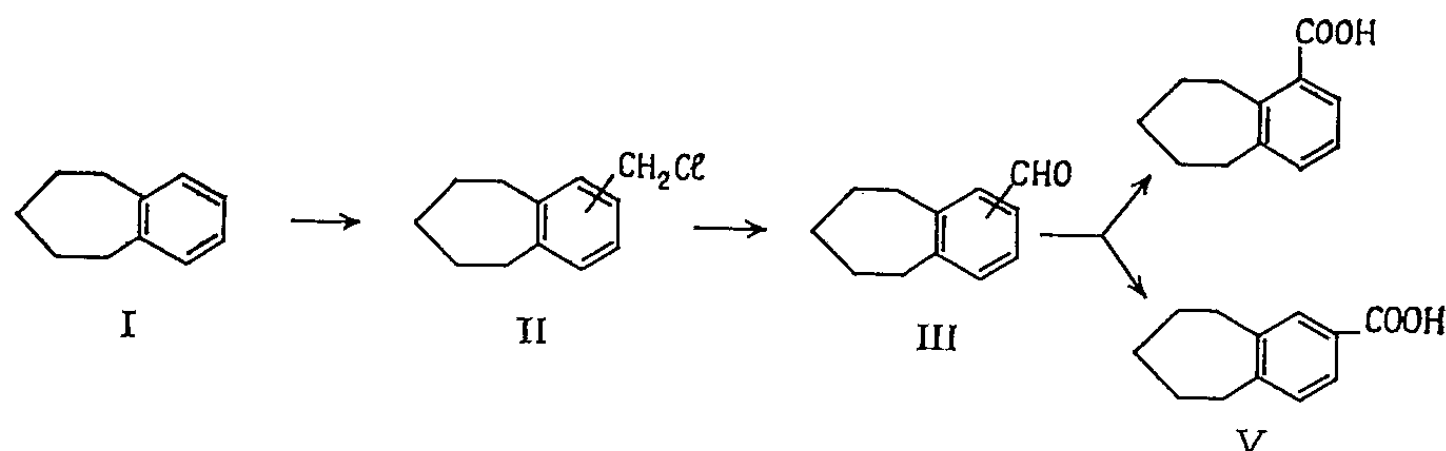
La chlorométhylation du benzosubérane conduit au mélange des deux dérivés chlorométhyl-1 et 2 dans le rapport 5 : 95. La structure de ces dérivés est déduite de celle des acides benzosubérane carboxyliques-1 et 2, préparés eux-mêmes par des procédés univoques.

Dans des Notes antérieures [1], [2], nous avons comparé le comportement de l'indane et de la tétraline dans la réaction de chlorométhylation. Le présent travail a pour objet d'examiner la chlorométhylation du benzosubérane, de structure voisine, mais dans lequel la chaîne cyclanique est encore moins coplanaire du noyau benzénique que celle de la tétraline, tel qu'il ressort de l'examen des modèles moléculaires, et que confirme d'ailleurs la spectrographie ultraviolette de la benzosubérone-5 [3].

La chlorométhylation du benzosubérane a déjà été signalée par Aspinall et Baker [4]; toutefois, ces auteurs utilisant la réaction dans un but préparatif ont mentionné la formation du chlorométhyl-2 benzosubérane, sans préciser si celui-ci était accompagné ou non de son isomère, le chlorométhyl-1 benzosubérane.

1. Obtention des chlorométhylbenzosubéranes. — La réaction a été effectuée sur le benzosubérane dans des conditions identiques à celles que nous avions indiquées pour l'indane et la tétraline [1], [2]. Le rendement en chlorométhylbenzosubérane ($\acute{E}_2$ 126-130°) est de 55 %, donc plus faible qu'avec les deux autres hydrocarbures bicycliques; on récupère, toutefois, un pourcentage plus important d'hydrocarbure.

Pour établir les proportions des deux chlorométhylbenzosubéranes isomères, le mélange est soumis à une réaction de Sommelet, puis les aldéhydes sont oxydés, par l'oxyde d'argent, en acides correspondants.



Ces derniers sont séparés par la différence de solubilité de leurs sels de baryum; le sel de l'acide benzosubéranecarboxylique-2 étant beaucoup moins soluble dans l'eau que celui de l'acide benzosubéranecarboxylique-1. Cette différence est comparable à celle que nous avions observée pour les sels de baryum des acides tétraline carboxyliques-4 et 5.

Les acides benzosubéranecarboxyliques-1 et 2, encore inconnus, présentent des points de fusion respectifs de 107 et 178°.

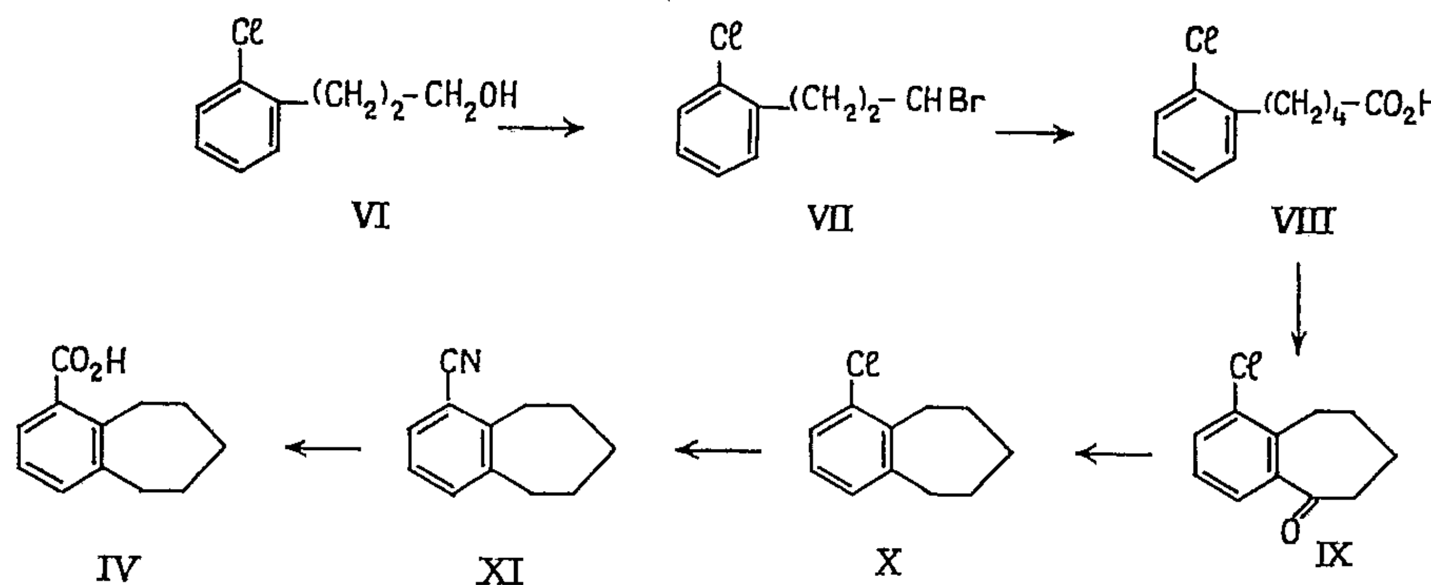
Leurs proportions relatives 5 : 95 correspondent aux pourcentages des chlorométhylbenzosubéranes isomères. Ces résultats sont comparés, ci-dessous, à ceux observés dans les séries de l'indane et de la tétraline.

	Isomère α (*)	Isomère β (*)
Indane	20 %	80 %
Tétraline	25 »	75 »
Benzosubérane	5 »	95 »

(*) Sont désignées par α : les positions 4 de l'indane, 5 de la tétraline, et 1 du benzosubérane, et par β, les positions 5 de l'indane, 6 de la tétraline, et 2 du benzosubérane.

2. Structure des acides benzosubéranecarboxyliques. — 1° *Acide benzosubérane-carboxylique*-1 (IV). — Cet acide a été préparé d'après la voie suivante : l'*o*-chlorobenzaldéhyde, condensé avec l'acide malonique, conduit à l'acide *o*-chlorocinnamique qui est hydrogéné en acide *o*-chlorophénylpropionique. Celui-ci est réduit par l'hydrure de lithium et d'aluminium en (*o*-chlorophényl)-3 propanol-1 (VI) $É_{12}$ 142-144°, transformé ensuite par action de l'acide bromhydrique en (*o*-chlorophényl)-3 bromo-1 propane (VII) $É_{13}$ 137-139°. Par synthèse malonique, ce dernier composé donne l'acide (*o*-chlorophényl)-5 pentanoïque (VIII) F 46°, $É_1$ 166-167° (amide F 82°). Le chlorure d'acide correspondant $É_{12}$ 167-168° est cyclisé à l'aide du Cl_3Al par Friedel et Crafts inverse. La chloro-1 benzosubérone-5 (IX) $É_{15}$ 162-165°, soumise à la réaction de Clemmensen, est transformée en chloro-1 benzosubérane (X) $É_{13}$ 133-135°. Par chauffage à 220° avec le cyanure cuivreux, on obtient le cyano-1 benzosubérane (XI) $É_{0,5}$ 90-100°, qui, par chauffage en ampoule scellée avec l'acide chlorhydrique concentré, conduit à l'acide benzosubérane carboxylique-1 (IV) F 107°.

Cet acide est identique à l'acide F 107°, obtenu par chlorométhylation.



L'absorption ultraviolette de l'acide benzosubéranecarboxylique-2 présente une bande de conjugaison (λ_{max} 243 mμ; log ε 4,39) très voisine, mais plus intense que celle des acides indane et tétraline carboxyliques

correspondants (λ_{max} 242 mμ). Par contre l'acide benzosubéranecarboxylique-1 ne présente pas de maximum d'absorption, contrairement aux acides indane et tétraline carboxyliques correspondants; on observe seulement un épaulement vers 230 mμ. Cette différence traduit la forte inhibition stérique de résonance du groupe carboxyle.

2° *Acide benzosubérane carboxylique*-2 (V). — L'acide F 178° est identique à celui que nous avons obtenu par oxydation de l'hypobromite de l'acétyl-2 benzosubérane déjà décrit ([5]).

Les résultats de l'examen spectrographique ultraviolet, tout comme ceux de la chlorométhylation, prouvent l'importance de l'encombrement stérique provoqué par la chaîne polyméthylénique sur les sommets aromatiques voisins des points d'insertion de cette chaîne.

(*) Séance du 27 février 1961.

(1) R. GRANGER, H. ORZALESI et A. MURATELLE, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2337.
(2) R. GRANGER et H. ORZALESI, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2782.
(3) G. D. HEDDEN et W. G. BROWN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 3744.
(4) E. A. BRAUDE et F. SONDHEIMER, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 3754; G. O. ASPINALL et W. BAKER, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 743.
(5) P. CAGNIANT, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 1623.

(*Laboratoire de Chimie organique, Faculté de Pharmacie, Montpellier.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude des cyclohexénones.* Note de MM. **François Boyer** et **Jean Décombe**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans une Note antérieure ([1]) nous avons attribué au produit de la condensation du formiate d'éthyle avec la méthyl-1 cyclohexène-1 one-3 la formule d'une méthyl-1 hydroxyméthylène-4 cyclohexène-1 one-3. Depuis nous avons pris connaissance d'un travail de J. M. Conia ([2]) sur l'alcoylation des cyclohexénones α, β-éthyléniques en présence de *t*-amylate de sodium qui établit de façon indiscutable que la monoalcoylation se fait sur le carbone 2 doublement lié et qu'une alcoylation ultérieure conduit à une substitution sur le méthyl en 1. Ces résultats pouvaient laisser subsister un doute sur la structure du composé que nous avons décrit, mais les remarques suivantes suffisent à le lever :

1° Il ne semble pas qu'on ait jamais réussi de condensation de Claisen sur un carbone portant moins de deux atomes d'hydrogène ([3]), ([4]).

2° Une condensation sur le méthyl en 1 n'aurait pas pu donner une semicarbazone se cyclisant avec élimination d'eau.

3° Enfin, il est connu ([5]) que dans le cas des hydroxyméthyléniques dérivés des cyclohexanones, l'action des halogénures d'alcoyles en présence de sodium donne lieu à une substitution du radical hydroxyméthylénique par le radical alcoyle. Traité de la même manière, notre produit nous a donné la diméthyl-1-4 cyclohexène-1 one-3 parfaitement connue par ailleurs ([6]).

Nous avons étendu cette condensation à d'autres cyclohexénones parmi lesquelles l'éthyl-1 méthyl-6 cyclohexène-1 one-3 (corps A), l'α-tétralone (corps B), la β-tétralone (corps C), ces deux dernières pouvant être considérées comme des cyclohexénones d'un type tout à fait particulier.

A fournit avec un rendement de 30 % le dérivé hydroxyméthylénique correspondant. C'est un liquide bouillant à 120° sous 14 mm.

Analyse : $C_{10}H_{14}O_2$, calculé %, H 8,43; C 72,28; trouvé %, H 8,50; C 71,80.

Cet hydroxyméthylénique traité par la semicarbazide conduit à un dérivé du pyrazole par suite de la cyclisation de la semicarbazone préalablement formée; celui-ci fond à 214-215° et titre 22,75 % d'azote ($C_{11}H_{14}ON_3$, calculé %, N 22,70).

L'hydroxyméthylénique se condense avec les amines aromatiques. Nous avons préparé le dérivé aniliné (F 134°), le dérivé paratoluidiné (F 155°), le dérivé β-naphtylaminé (F 182°).

B donne le dérivé hydroxyméthylénique avec un rendement de 64 %. C'est un liquide bouillant à 153-154° sous 10 mm qui sous l'action de la semicarbazide se transforme en dérivé du pyrazole (F 122°) déjà connu ([7]).

Il donne un dérivé anilinė (F 115°), un dérivé paratoluidiné (F 167°) et un dérivé β-naphtylaminé (F 130°).

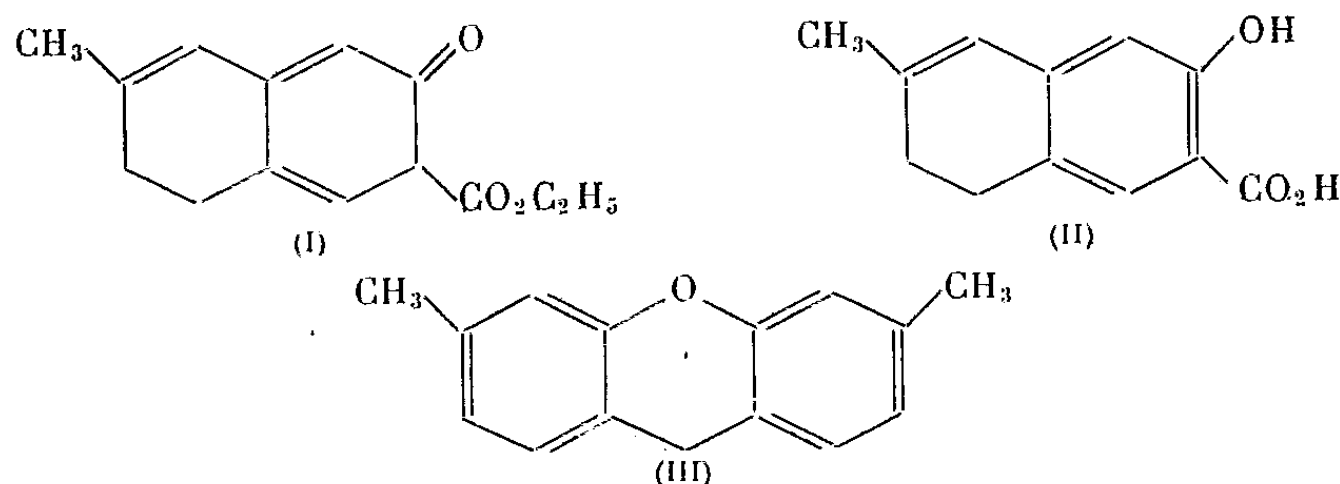
C donne également un dérivé hydroxyméthylénique avec un rendement de 50 %. C'est un liquide bouillant à 152-156° sous 12 mm qui laisse un résidu de distillation cristallisé que nous n'avons pas encore identifié.

Il se transforme en dérivé du pyrazole (F 216°) sous l'action de la semicarbazide et conduit aux dérivés aniliné (F 93°), paratoluidiné (F 130°) et β-naphtylaminé (F 132°).

Ajoutons que ces dérivés hydroxyméthyléniques se condensent avec l'ester acétylacétique en présence d'éthylate de sodium pour donner des dérivés à plusieurs cycles condensés. C'est ainsi par exemple que la méthyl-1 hydroxyméthylène-4 cyclohexène-1 one-3 conduit à un composé fondant à 51° et bouillant à 240° sous 15 mm.

Analyse : $C_{14}H_{16}O_3$, calculé %, H 7,33; C 72,39; trouvé %, H 6,90; C 72,40.

Nous lui attribuons la formule (I). Sous l'action de la potasse alcoolique il se transforme en un acide-phénol (II) pour lequel un dosage alcalimétrique a donné pour poids moléculaire 203,6, calculé pour $C_{12}H_{12}O_3$, M : 204.



Au cours de ces réactions il se forme également une petite quantité de diméthyl-3.6 xanthène (III).

Ces dernières réactions seront développées dans une publication ultérieure.

(1) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 556.
(2) J. M. Conia et A. Le Craz, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 1929.
(3) M. Romet, *Thèse*, Paris, 1937, p. 9.
(4) L. M. Roch, *Ann. Chim.*, 6, 1961, p. 105.
(5) Sen et Mondal, *J. Ind. Chem. Soc.*, 5, 1928, p. 1504.
(6) Colonge et Dreux, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 1504.
(7) K. Auwers et Wiegand, *J. prakt. Chem.*, 134, 1932, p. 92.

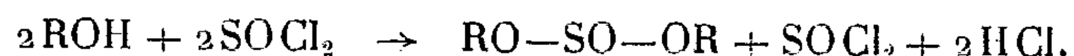
(*Faculté des Sciences, Dijon.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *L'action du gaz chlorhydrique sur les sulfites mixtes dérivant d'un alcool secondaire.* Note de M. **Conrad Libermann**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les sulfites mixtes contenant un radical secondaire sont invariablement, mais lentement décomposés sous l'effet du gaz chlorhydrique. Ils dégagent en général la quantité presque théorique de gaz sulfureux et fournissent des oléfines ou des chlorures, en proportions variant avec les conditions réactionnelles.

Lorsque le chlorure de thionyle agit sur les alcools, on observe, indépendamment des proportions des réactifs et de l'ordre dans lequel ils ont été additionnés, la formation rapide de sulfites d'alcoyle. C'est un fait démontré en 1933 par Carré et D. Libermann [1], confirmé depuis par Gerrard [2] pour les réactions effectuées en présence de pyridine et admis, plus récemment, par Bartlett et Herbrandson [3]. Ce mécanisme n'a rien d'exceptionnel : on connaît la tendance des molécules bifonctionnelles à former de préférence les dérivés disubstitués.

Le système qui se forme après l'addition d'une molécule de chlorure de thionyle à une molécule d'alcool est d'abord constitué par le sulfite, le chlorure de thionyle et le HCl :



$$2\,ROH + 2\,SOCl_2 \rightarrow RO-SO-OR + SOCl_2 + 2\,HCl.$$

Si le HCl n'agit pas sur le sulfite, le chlorure de thionyle le transforme, par une réaction lente, en chlorosulfite :



$$RO-SO-OR + SOCl_2 \rightarrow 2\,ROSOCl.$$

Cette réaction nécessite, comme l'a montré Bartlett [3], la présence d'une quantité catalytique de HCl. Elle est accélérée par les bases tertiaires ou leurs chlorhydrates [4]. Si le HCl agit sur le sulfite avant que le chlorure de thionyle n'ait le temps de le transformer en chlorosulfite, les produits définitifs de la réaction proviennent du sulfite et non pas du chlorosulfite. Bien que la rétention de la configuration spatiale dans les chlorures provenant de l'action du chlorure de thionyle sur les alcools optiquement actifs ait toujours été expliquée par la décomposition des chlorosulfites intermédiaires, il est donc possible que ces chlorures se forment en réalité à partir des sulfites, sous l'effet du HCl. D'où notre étude systématique de l'action du gaz chlorhydrique sur les sulfites d'alcoyle.

Dans une première Note [5], nous avons montré que les sulfites pouvaient être classés en deux catégories. A l'une appartiennent ceux qui ne se décomposent pas par l'action du HCl mais subissent tout au plus, lorsqu'il s'agit de sulfites mixtes, une dismutation en sulfites symétriques correspondants. A la seconde catégorie appartiennent ceux qui se décomposent sous l'effet du HCl en libérant du gaz sulfureux. Cette décomposition

peut être rapide et complète; elle peut aussi être lente et précédée par une dismutation.

Nous avons continué notre étude par celle des alcools secondaires. Les sulfites mixtes ont été préparés suivant la méthode indiquée dans la Note précédente [5] : *sulfite de n-amyle et isopropyle*, $É_1$ 56°, calculé %, S 16,49; C 49,48; H 9,28; trouvé %, S 16,35; C 49,76; H 9,49; Rdt 62,89 %; *éthyle et sec-butyle*, $É_{1,5}$ 39-42°, calculé %, S 19,28; C 43,77; H 8,43; trouvé %, S 19,28; C 43,64; H 8,63; Rdt 67,46 %; *éthyle et n-sec-octyle*, $É_{1,1}$ 83-85°, calculé %, S 14,41; C 54,05; H 9,91; trouvé %, S 14,84; C 53,71; H 10,21; Rdt 41,44 %; *méthyle et cyclohexyle*, $É_{1,2\text{-}1,4}$ 58-60° [Hesse et Majmudar [6] : $É_{0,3}$ 65°], calculé %, S 17,98; C 47,19; H 7,86; trouvé %, S 17,89; C 47,85; H 7,85; Rdt 48,3 %; *éthyle et α-phényléthyle*, $É_{1,6}$ 98-102°, calculé %, S 14,95; C 56,07; H 6,54; trouvé %, S 15,05; C 56,32; H 6,56; Rdt 47,66 %. Dans les cas où les courbes d'absorption dans l'infrarouge ont été relevées, nous avons retrouvé la bande située entre 8,2 et 8,6 μ qu'on attribue à la vibration de valence S=O [7].

Saturés de gaz chlorhydrique, puis laissés au repos pendant les 24 h suivantes avec le HCl qu'ils ont dissous, les sulfites mixtes dérivant d'un alcool secondaire subissent tous une décomposition. Celle-ci est totale et le dégagement de gaz sulfureux correspond à la théorie au bout de ces 24 h, sauf pour le *sulfite de n-amyle et isopropyle* qui, saturé par le HCl pendant 1 h, puis laissé 24 h au repos, dégage en tout 50 à 60 % du SO_2 théorique. Le résidu de la saturation de 19,5 g (0,1 M) de sulfite pèse 16 g après l'entraînement des matières volatiles par un courant d'azote et donne par distillation 3 g d'*alcool isopropylique*, É 76-79°, *phényluréthanne*, F 91°; 1,5 g d'*alcool n-amylique*, É 137°, *phényluréthanne*, F 46° et 6 g de *sulfite neutre de n-amyle*, É 242°, S %, calculé, 14,41; trouvé, 13,95; résidu, 6 g. Le sulfite neutre d'amyle étant stable dans les conditions de la réaction, l'alcool amylique ne peut provenir que du sulfite mixte lui-même, qui est donc en partie dismuté et en partie décomposé. L'examen des produits volatils montre la formation d'une certaine quantité de *propène*, décelé par la décoloration du brome; les 6 g de résidu non distillable sont, selon toute vraisemblance, constitués par ses polymères.

Une heure de saturation du *sulfite d'éthyle et sec-butyle* provoque un dégagement de SO_2 relativement lent : il n'est que de 40 à 50 % à la fin de la saturation, mais il atteint 80 à 85 % le lendemain. Le résidu, exempt de soufre et miscible à l'eau, contient de l'*éthanol, phényluréthanne*, F 51°,5. Les parties volatiles contiennent, elles, du *butène*, caractérisé sous forme de *dibromo*-2.3 *butane*, É 155°, calculé %, C 22,22; H 3,70; Br 74,07; trouvé %, C 22,01; H 3,60; Br 71,54.

Le *sulfite d'éthyle et sec-octyle* est également décomposé par le HCl : 25 % seulement de la quantité théorique de SO_2 sont dégagés pendant la saturation et 55 % de plus dans les 24 h suivantes. Le résidu se compose

d'*éthanol*, d'*octène* et de ses polymères et de *chlorure d'octyle*, ce dernier en assez faible proportion.

Si l'on sature le *sulfite de méthyle et cyclohexyle* de HCl durant 1 h, on recueille 60 % du SO_2 théorique pendant la saturation même et 35 % pendant les 24 h suivantes. Si cette saturation dure 10 mn, on recueille respectivement 12 et 60 % de SO_2. Dans tous les cas, la polymérisation partielle du *cyclohexène* formé rend la séparation des produits très pénible. Contrairement à Hesse et Majmudar ([6]), nous n'avons pas obtenu d'oxyde de méthyle et cyclohexyle par pyrolyse de ce sulfite à 135°; il ne se produit une décomposition partielle qu'à 220° et l'on ne trouve pas d'oxyde parmi les substances recueillies.

De tous les sulfites dérivant d'un alcool secondaire que nous avons étudiés, seul le *sulfite d'éthyle et α-phényléthyle* est complètement décomposé dès la fin d'une saturation de 1 h par le HCl. Si la saturation ne dure que 10 mn, on recueille 50 % du SO_2 théorique au bout de ces 10 mn et l'autre moitié au bout de 24 h. Les produits obtenus dépendent de la température. Si l'on ne refroidit que par la glace au cours d'une saturation de 1 h, on n'obtient, en dehors du SO_2, que de l'*éthanol*, du *styrolène* et une forte proportion de polystyrènes. Si, au contraire, on effectue à —4° une saturation de 10 mn, on obtient, avec un rendement de 88,5 %, l'*α-chloro-phényléthane*, $É_{14}$ 72-72°,5, Cl %, calculé 25,27; trouvé 25,36.

La décomposition par le gaz chlorhydrique des sulfites dérivant d'un alcool secondaire constitue donc encore un exemple de mésomécanisme ([8]) : la substitution et l'élimination peuvent se produire toutes les deux, la seconde étant favorisée par une température plus élevée.

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 4e série, 53, 1933, p. 1050.
(2) *J. Chem. Soc.*, 1940, p. 218 et 1944, p. 85.
(3) *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 5791.
(4) French et Gerrard, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 3326; D. Libermann, *Bull. Soc. Chim.*, 5e série, 18, 1951, p. 141 C.
(5) C. Libermann, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2223.
(6) *Chem. Ber.*, 93, 1960, p. 1129.
(7) Simon, Kriegsmann et Dutz, *Chem. Ber.*, 89, 1956, p. 2390.
(8) Ch. Prévost, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 1489.

PÉTROGRAPHIE. — *Le phosphate de calcium dans les minerais de fer siluriens de Normandie.* Note (*) de M. **Georges Courty**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La présence constante de phosphore dans les minerais de fer oolithiques a fait rechercher sous quelles formes il pouvait se présenter. On a noté l'existence de phosphate de calcium en débris organiques ou en concrétions microscopiques. En ce qui concerne les oolithes elles-mêmes ou la gangue ferrugineuse, Cayeux pensait, puisque aucune des deux formes précédentes ne suffit à expliquer les teneurs enregistrées, quelles renfermaient, de façon constante, du phosphore, mais sous un état « que le microscope ne peut révéler » ([1]). Pour Caillère et Kraut ([2]), comme pour Bichelonne et Angot ([3]), le phosphore reste pareillement dissimulé. Hallimond ([4]) a observé, dans des formations ferrugineuses, quelques pisolithes phosphatés qu'il considère comme des dépôts primaires.

Tandis que Cayeux estimait que « les préparations qui en renferment sont l'exception » ([5]), nous avons, quant à nous, rencontré, en occurrences fréquentes, du phosphate de calcium bien individualisé, en section polie ou accessoirement en lame mince, dans les minerais siluriens de Normandie : les oolithes à forte proportion de phosphate, quoique très dispersées, sont loin d'y être rares. En lumière réfléchie, l'identification s'opère par le pouvoir réflecteur, l'absence de polychroïsme, la dureté, l'attaque facile à l'acide nitrique concentré et, entre nicols croisés, l'isotropie.

A May, le minerai « taché » doit son nom à un phénomène de slumping qui a entraîné l'enchevêtrement de différents faciès ([6]). A de multiples niveaux de cette formation, certaines taches sont caractérisées par une grande abondance de phosphate dans le ciment et par la présence d'oolithes formées, en partie ou en quasi-totalité, de la même substance. Certains des caractères structuraux qui nous ont amené à considérer comme métasomatiques des auréoles de sidérite ([7]), nous ont conduit à attribuer la même origine au phosphate de ces oolithes. Dans certains individus ce constituant apparaît en auréoles incomplètes : celles-ci n'établissent leur continuité que sur des portions d'ellipses et se prolongent au sein de la chlorite, intimement mêlée d'oligiste, par des sortes de pustules en alignements discontinus. Elles ne s'intercalent nullement, dans la succession des assises concentriques de l'enveloppe, en niveaux bien définis correspondant à des zones primaires de précipitation : les variations d'épaisseur qu'elles présentent, dans leur parcours, confèrent au détail intime de leurs limites des indentations répétées qui interrompent la continuité des écailles voisines; coalescentes dans certains secteurs, elles se trouvent distinctes dans d'autres où elles sont séparées par des intercalations de feuillets chloriteux. On observe parfois, sur une série de secteurs successifs, une

coalescence simultanée de plusieurs auréoles situées sur des assises voisines; il en résulte l'apparition d'une grande plage à contours aberrants qui recoupe à l'emporte pièce la zonalité corticale. Il est plus fréquent qu'une telle coalescence s'étende sur tous les secteurs d'une oolithe; le phosphate forme alors des anneaux continus qui couvent une partie notable, sinon la plus importante, de l'épaisseur de l'enveloppe; mais dans le reste de celle-ci, s'observent encore des auréoles incomplètes. Toutefois le type le plus fréquent, parmi les oolithes qui renferment du phosphate, est représenté par celles où il constitue la presque totalité de l'enveloppe. On y remarque, comme on pouvait aussi le faire dans les anneaux du type précédent, des feuillets résiduels de chlorite, qui sont les seuls vestiges de la zonalité; chacun d'eux offre une épaisseur variable et une grande discontinuité; aussi ne sont-ce parfois que des semis de simples ponctuations qui se répartissent préférentiellement sur des portions d'ellipses concentriques. L'existence de ces feuillets montre que la formation d'enveloppes phosphatées résulte d'une coalescence progressive d'auréoles qui, en augmentant de nombre, augmentent d'extension et finissent par s'étendre sur un tour complet. Tous ces caractères prouvent que la brusque apparition du phosphate, au sein de certaines enveloppes, est due à un processus métasomatique de phosphatisation, non à une précipitation originelle.

Dans le ciment on observe des traînées nuageuses de phosphate, comparables à celles décrites par Cayeux au sein de la craie, et qui à leur périphérie passent progressivement au ciment ordinaire. Les proportions de phosphate observées sont assez variables : tantôt il forme des accumulations denses à rares cristaux de sidérite, tantôt il s'insinue entre d'innombrables plages idiomorphes de ce carbonate, tantôt il s'éparpille, en fines granulations très clairsemées, dans un fond riche en chlorite. Aussi un ciment pauvre en phosphate peut-il accompagner des oolithes fortement phosphatisées.

Le minerai taché de May n'est pas un exemple isolé de phosphatisation d'oolithes : on retrouve des structures comparables à presque tous les niveaux de la série ferrifère du Silurien normand. Nous en avons rencontré notamment à Halouze, à La Ferrière-aux-Étangs et à Saint-Rémy. En général, les occurrences sont plus rares et les oolithes beaucoup moins phosphatisées dans les niveaux qui relèvent d'un potentiel élevé d'oxydoréduction. Les enveloppes fortement phosphatisées sont surtout fréquentes dans les horizons de caractère plus ou moins réducteur qui, dans la succession des formations ferrifères du Silurien de Normandie, se situent généralement à la base de celles-ci ou à leurs parties médiane et supérieure, de part et d'autre d'un épisode oxydant à peu près constant. Quelle que soit la teneur en phosphate du ciment, on y remarque souvent du graphite et des granules pyriteux dont l'agencement semble refléter une origine organique; parfois un filament de graphite délimite une aire où s'accumule du phosphate. Ceci conduit à penser que l'origine de ce dernier est à chercher

dans des processus biochimiques, tandis que la présence du graphite semble montrer l'existence de conditions relativement réductrices, favorables à une certaine conservation des matières organiques qui auraient fourni le phosphore du phosphate.

Les enveloppes ne sont pas seules à être affectées par la phosphatisation. A Saint-Rémy, au sommet de la couche, apparaîssent, entre les oolithes, des séries d'interstices constitués conjointement par du phosphate : celui-ci empiète sur la bordure des oolithes et l'affecte d'invaginations qui recoupent les assises corticales. A Halouze, dans la partie médiane de la couche, certains noyaux montrent une association de phosphate et de chlorite; les phyllites du silicate s'alignent parallèlement à une direction donnée et les plages phosphatées oblitèrent cette fine structure lamellaire dont elles interrompent la continuité. Dans les deux cas les caractères structuraux témoignent d'une remise en mouvement de la matière phosphatée

C'est la première fois, à notre connaissance, qu'on observe, dans une série ferrifère, une pareille répartition de phosphate de calcium, bien individualisé et visible sous le microscope, en même temps qu'apparaît son caractère métasomatique fréquent dans les diverses parties du minerai oolithique

(*) Séance du 27 février 1961.

(1) *Introduction à l'étude pétrographique des roches sédimentaires*, p. 240.

(2) *Comptes rendus*, 223, 1946, p. 862.

(3) *Le bassin ferrifère de Lorraine*, p. 54.

(4) *Special Reports on the Mineral Resources of Great Britain*, 29, p. 35.

(5) *Les minerais de fer oolithique de France*, fasc. I, p. 284.

(6) G. Courty, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 7e série, 1, p. 500.

(7) G. Courty, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2237 et 252, 1961, p. 301.

(*Laboratoire de Géologie appliquée de l'École des Mines de Paris.*)

GÉOLOGIE. — *Présence de sédiments interglaciaires (Riss-Würm) dans la vallée méridionale de la Durance.* Note (*) de M. **Eugène Bonifay**, présentée par M. Jean Piveteau.

De grandes masses de tufs à plantes sont visibles dans la vallée méridionale de la Durance, mais leur âge restait jusqu'ici très imprécis. L'exécution des travaux d'aménagement de cette partie de la vallée par l'Électricité de France, entre Cadarache (Bouches-du-Rhône) et Saint-Estève-Janson (soit sur plus de 40 km), nous ont permis d'établir des corrélations entre les différents faciès du Quaternaire de cette vallée (tufs, loess, graviers fluviatiles), et ont mis au jour des gisements d'argiles plus ou moins tourbeuses et de tourbes associées aux tufs à plantes, dont la présence était jusqu'alors inconnue dans ces régions. Les relations de ces tufs et argiles tourbeuses avec les loess anciens et récents dont les faciès sont très caractéristiques (1), montrent qu'ils datent du dernier interglaciaire (Riss-Würm). Les principaux points où ces formations ont été visibles sont les suivants, tous situés dans le département des Bouches-du-Rhône : Saint-Paul-lez-Durance, confluent Durance-Real (entre Jouques et Peyrolles), Peyrolles-en-Provence, Meyrargues, et au Sud de la ferme de Vaumartin, à 2 km en aval de Meyrargues :

— *à Saint-Paul-lez-Durance* (km 5,00 du canal de Jouques), le canal a coupé les tufs et les tourbes interglaciaires sur près de 1 km. On a là, au confluent Durance-Labéou, 7 à 8 m d'argiles sableuses grises riches en petits débris végétaux, surmontées d'argiles tourbeuses et de tourbes très riches en végétaux (feuilles, troncs d'arbres, branches) et en coquilles de gastéropodes terrestres et d'eaux douces, puissantes d'une douzaine de mètres. A la partie supérieure de ces tourbes vient s'intercaler une grande dalle de tufs à plantes, que le canal a coupé à sa racine, et qui se développe vers l'axe de la vallée de la Durance en ravinant les argiles tourbeuses. C'est sur cette dalle de tufs à plantes, dont la surface horizontale est à une douzaine de mètres au-dessus de la Durance actuelle, qu'est bâti le village de Saint-Paul. Tout cet ensemble (tufs, argiles et tourbes, sables gris) s'intercale, sur les bordures de la vallée, entre les loess rissiens et würmiens et passe au sol rouge du dernier interglaciaire, le passage de l'un à l'autre ayant pu être suivi pas à pas. C'est donc une vingtaine de mètres de dépôts interglaciaires qu'on a à Saint-Paul, cette épaisseur devant être plus grande vers l'axe de la vallée;

— *au confluent Durance-Real* (km 5,2 du canal de Saint-Estève) existent aussi des dépôts d'argiles grises et de tourbes qui recouvrent les formations rissiennes (graviers fluviatiles et loess) et qui sont antérieurs aux sédiments du Würmien. Leur épaisseur ne dépasse pas 1 à 2 m en ce point situé tout à fait en bordure de la vallée;

— *à Peyrolles* existe aussi, sous le village, une grande dalle de tufs à plantes de puissance inconnue, et dont la surface très faiblement inclinée est seulement à quelques mètres au-dessus de la Durance. Le canal de Saint-Estève a coupé la racine de ces tufs qui, là encore, s'intercalent entre des lœss rissiens, et des lœss et graviers de terrasse fluviatile que leurs caractères permettent d'attribuer à la dernière période froide;

— *à Meyrargues* la situation des tufs est un peu différente : ils se trouvent en position très élevée par rapport à la Durance actuelle (50 à 80 m), de part et d'autre du confluent Durance-Grand Vallat, et descendent très rapidement pour passer sous les alluvions actuelles en fond de vallée. Les coupes du canal de Saint-Estève (entre le km 11 et le km 12,5) et les fouilles pour l'établissement du pont qui permet à la R. N. 96 de fran-

chir le çanal à Meyrargues, ont montré que les tufs recouvrent des dépôts rissiens importants (près de 25 m de puissance en certains points) et qu'ils passent, en bas-niveau, à des argiles tourbeuses; au pont de la R. N. 96 ces dépôts interglaciaires, formés de passées tuffeuses alternées avec des couches peu épaisses de sables jaune rouille, de sables gris tourbeux et de tourbes, atteignent une vingtaine de mètres de puissance;

— *en aval de Meyrargues* enfin, au Sud de la ferme de Vaumartin (km 14,0 du canal de Saint-Estève), une dalle de calcaires lacustres à grain très fin, de couleur beige, épaisse de 2 m environ avec des intercalations travertineuses, sépare les lœss rissiens de la dernière terrasse durancienne (würmienne).

Il existe donc, dans la vallée méridionale de la Durance, des dépôts interglaciaires dont l'épaisseur atteint, et dépasse sans doute, 20 m; ils sont situés en très bas niveau, leur sommet étant un peu au-dessus des alluvions du fond de vallée, mais leur base descendant bien au-dessous de la Durance actuelle. Ces dépôts, constitués exclusivement d'éléments fins, argileux et sableux avec des intercalations tourbeuses, ont dû exister tout au long de la vallée; ils semblent indiquer un régime fluviatile sans transport de matériel grossier, très différent de celui des périodes glaciaires et même de l'actuel. De même les torrents affluents avaient des apports constitués essentiellement de matériel très fin, de débris végétaux et de matières organiques, ce qui montre aussi des conditions de milieu très différentes des actuelles, avec sans doute une couverture végétale très dense.

Les tourbes se sont développées aux débouchés des affluents dans la vallée de la Durance; ce ne sont pas des tourbes « construites » (produites par les tourbières à Sphaignes par exemple), mais des tourbes formées par l'accumulation de débris végétaux (du type dit « à branches et à feuilles »). Leur étude palynologique est en cours à l'Institut de Botanique de Montpellier où elle est assurée par M. A. Pons.

Les tufs se sont également formés aux confluents, soit dans des deltas marécageux couverts de roseaux qui ont donné des dalles sub-horizontales comme à Saint-Paul-lez-Durance, soit sous forme de « tufs de pentes » comme à Meyrargues; ils paraissent s'être développés vers la fin de la période interglaciaire puisqu'à Saint-Paul ils ravinent les argiles et les tourbes. La présence de ces dalles de tuf a préservé les sédiments argileux de l'érosion et permis leur conservation jusqu'à la période actuelle.

On voit donc, au début de l'interglaciaire Riss-Würm, la Durance couler à un niveau plus bas que l'actuel; puis, pendant le Riss-Würm, les apports latéraux, très fins, ont formé des cônes qui se sont étalés dans une vallée très marécageuse, surtout aux confluents. L'apparition et l'extension des tufs à plantes marque peut être une période un peu différente de la précédente, pendant laquelle s'est fait un léger surcreusement de la vallée, antérieur au creusement du début du Würmien.

La présence de ces grandes masses de sédiments interglaciaires bien datés constitue un fait nouveau qui montre l'importance de l'interglaciaire Riss-Würm et la grande complexité de l'évolution morphologique des

vallées fluviales en régions méditerranéennes pendant cette période. La présence dans ces dépôts de nombreux pollens laisse espérer que leur étude nous renseignera sur l'évolution de la végétation, dans les zones proches du littoral méditerranéen, au cours du dernier interglaciaire, qui est encore très mal connue.

(*) Séance du 27 février 1961.

(1) E. Bonifay, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2394 et 248, 1959, p. 123.

(*Laboratoire de Paléontologie de l'École des Hautes Études, Paris.*)

OCÉANOGRAPHIE. — *Sur la diffusion comparée des chlorures et des sulfates entre les eaux interstitielles des sédiments marins et l'eau de mer qui les recouvre.* Note (*) de M. **Bernard Callame**, présentée par M. Jacques Bourcart.

Les phénomènes de diffusion moléculaire qui se produisent au contact de deux masses d'eau de mer de salinités totales différentes entraînent, dans celles-ci, une modification sensible du rapport des concentrations chlorures-sulfates. Il en serait de même pour les autres substances dissoutes.

Lorsque existent de forts gradients de concentration des sels dissous entre l'eau interstitielle des sédiments et l'eau qui les recouvre, les échanges par diffusion moléculaire sont relativement importants.

Nous avons montré [1] certains aspects de la diffusion des chlorures dans des conditions analogues à celles qu'on rencontre dans les zones côtières et d'estuaires. L'expérience que nous décrivons ci-dessous compare les diffusions respectives des chlorures et des sulfates de l'eau de mer entre deux masses d'eau de salinités totales différentes.

Un sable siliceux pur, entièrement imbibé d'eau de mer, est placé au fond d'un vase cylindrique. Le volume total du sable utilisé est d'environ 1480 ml, et le volume de l'eau interstitielle après tassement est d'environ 450 ml (porosité du sable de 30 % environ).

Sur un échantillon de l'eau de mer ayant servi à l'imprégnation du sable, on effectue les mesures suivantes :

Chlorinité (Cl ‰) = 16,36;
Sulfates (SO^4 ‰) = 2,277 [2];
Rapport $SO^4/Cl = 0,1391$ ($\pm$ 0,002).

Le rapport SO^4/Cl est par conséquent très voisin de celui qui est généralement mesuré pour les eaux océaniques (0,1394). L'échantillon d'eau de mer utilisé ici était d'origine côtière (baie de La Rochelle).

La surface du sable imbibé étant soigneusement essorée à l'aide d'un papier-filtre, on ajoute alors très lentement 500 ml d'eau distillée en évitant tout remous. Malgré les précautions prises, un certain mélange se produit à l'interface entre les couches superficielles de l'eau d'imbibition et l'eau ajoutée en surface. La mesure de la chlorinité de l'eau surnageante, après stabilisation, donne un nombre inférieur à 0,3 ‰ et montre par conséquent que ce mélange est peu important. Le système ainsi préparé est alors laissé en repos, à l'abri des variations de température. Dans ces conditions, du fait que le liquide surnageant est moins dense que le liquide d'imbibition du sable et que les mouvements de celui-ci sont freinés par le sédiment dont il occupe les pores, on peut admettre que le système est à l'abri des échanges par convection.

Après sept jours de contact, l'eau surnageante, dans laquelle a diffusé une partie des sels de l'eau d'imbibition, est prélevée entièrement (sans troubler la surface du sable) et homogénéisée par agitation; le dosage de la chlorinité et des sulfates est alors effectué sur des prises d'essai. D'autre part, l'eau d'imbibition restée dans la couche de sable est extraite sur un filtre par aspiration à la trompe, homogénéisée, et les mêmes dosages y sont effectués.

On obtient les résultats suivants :

	Au début de l'expérience			Après 7 jours de contact		
	Cl °/₀₀.	SO^4 °/₀₀.	$\frac{SO^4}{Cl}$.	Cl °/₀₀.	SO^4 °/₀₀.	$\frac{SO^4}{Cl}$.
Eau surnageante........	$<$ 0,3	–	–	6,00	0,600	0,100
Eau interstitielle........	16,36	2,227	0,1391	11,37	1,920	0,168

L'examen de ces chiffres montre, comme on devait s'y attendre du fait de la différence des concentrations et des coefficients de diffusion des ions Cl^- et SO^4, que le rapport de leur concentration s'est trouvé modifié dans deux sens différents : le rapport SO^4/Cl s'est abaissé à 0,100 par rapport à l'eau de mer (0,1391) dans l'eau surnageante, et il s'est trouvé augmenté (0,168) dans l'eau interstitielle.

Dans le cas des chlorures, on peut calculer que la quantité diffusée a été d'environ 6,9 % de la quantité primitivement contenue dans l'eau d'imbibition. Ce nombre est de 8,4 % environ pour les sulfates, ce qui semblerait indiquer une plus grande diffusibilité pour ce dernier sel.

Les nombres que nous avons ainsi obtenus ne représentent cependant pas des mesures de coefficient de diffusion dans l'eau de mer, mais seulement des mesures de quantités de sulfates et de chlorures qui ont diffusé dans les conditions déterminées où nous nous sommes placés. Ces quantités, et les variations des rapports SO^4/Cl qui en résultent, montrent que, dans tous les cas où peuvent se produire des échanges par diffusion moléculaire entre masses d'eau de salinités totales différentes (vases et sables des zones côtières, des estuaires, alternativement recouvertes d'eau de mer et d'eaux douces d'origine continentale), il y a lieu de prévoir des modifications de la composition ionique de l'eau de mer et de ses dilutions, et, en particulier, des variations des rapports pondéraux (qu'on sait si constants dans les eaux océaniques) entre les principaux constituants de l'eau de mer.

Entre les eaux interstitielles des sédiments marins et les eaux recouvrantes, de tels échanges ont lieu. En ce qui concerne les sulfates, que nous avons pris pour exemple, on sait que des variations importantes du rapport SO^4/Cl ont été notées dans les vases marines. Ce rapport est abaissé dans des proportions importantes (0,10 à 0,07) par rapport à l'eau de mer (0,139) du fait des actions bactériennes (transformation en sulfures

par les bactéries réductrices des sulfates en milieu anaérobie). Nous venons de voir qu'une action purement physique, la diffusion moléculaire, peut prendre une part à ces modifications de la composition ionique de l'eau intertitielle des sédiments : on peut prévoir que les actions biologiques elles-mêmes, et les modifications qu'elles entraînent, se trouvent compensées par les phénomènes de diffusion physique qui ont pour effet de rétablir l'homogénéité du milieu.

Si l'on considère d'autre part un système tel que celui qui a fait l'objet de l'expérience que nous venons de décrire, il est bien évident qu'avec le temps, ce système doit se rapprocher asymptotiquement d'une homogénéité totale, où le rapport SO^4/Cl se trouvera ramené à sa valeur primitive.

(*) Séance du 27 février 1961.

(1) B. Callame, *Bull. Inst. Océanogr. Monaco*, n° 1181, 1960.

(2) Par gravimétrie du sulfate de baryum.

(*Station Océanographique de La Rochelle.*)

MYCOLOGIE. — *Sur les ascospores d'un Pyrénomycète du genre* Thielavia, *et ses caractères palynologiques.* Note (*) de Mlle **Danièle Longis** et M. **Marius Chadefaud**, présentée par M. Roger Heim.

On sait que les *Thielavia* sont des Pyrénomycètes périsporiés, à asques vésiculeux, à paroi mince et fugace, dépourvus d'appareil apical, et à ascospores unicellulaires, elliptiques ou sub-fusiformes, brunes, pourvues d'un pore germinatif, soit à chacune de leurs extrémités (comme celles des *Melanospora*), soit à l'une d'elles seulement. Les espèces de ce genre étudiées récemment par G. Doguet ([1]) : *T. terricola* et *T. setosa*, sont de plus plectascées, leurs asques divergeant dans tous les sens autour d'un nodule ascogène situé au centre des périthèces. Celle dont il sera question dans la présente Note : *T. hyrcaniæ* J. Nicot ([2]), n'est au contraire pas plectascée, ses asques étant disposés en un bouquet régulier, inséré sur une masse ascogène aplatie contre le fond des périthèces, de sorte que son attribution au genre *Thielavia* n'est que provisoire, et devra être discutée. L'étude de ses ascospores nous a conduits aux résultats suivants :

1. La paroi de ces ascospores comporte une épispore brune et une endospore incolore. Celle-ci est séparée du cytoplasme hyalin par une couche pigmentée interne brune (*fig.* 1 à 6).

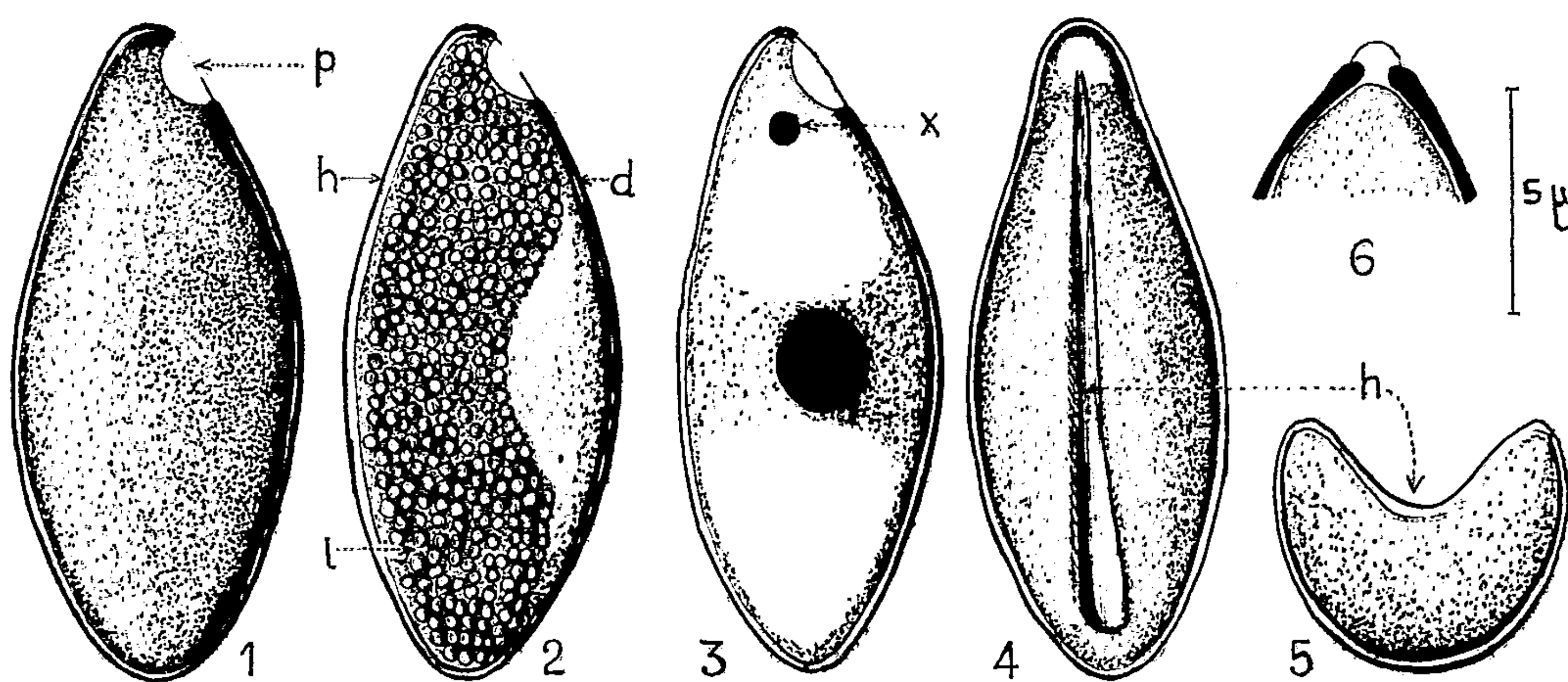


Fig. 1 à 6. — Ascospores du *Thielavia* (?) *hyrcaniæ* J. Nicot, sp. nov. (1 à 5) et du *Thielavia terricola* (Gilm. et Abbot) Emmons (6).

1, ascospore entière, hydratée (*p*, pore germinatif, du côté dorsal); 2, coupe optique sagittale d'une ascospore vivante (*d*, côté dorsal; *h*, harmomégathus; *l*, lipides); 3, coupe *id.* d'une ascospore, fixée au Navachine et colorée à l'hématoxyline ferrique (noyau sub-central, légèrement dorsal; *x*, globule chromatique, de nature inconnue); 4, ascospore entière, déshydratée, vue par sa face ventrale (*h*, sillon harmomégathique); 5, coupe optique transversale d'une ascospore déshydratée; 6, extrémité d'une ascospore de *T. terricola*; structure de la paroi, et pore germinatif terminal.

2. En outre, cette paroi présente, sur l'un des côtés de la spore, que nous qualifierons arbitrairement de ventral, ce que les palynologistes (R. P. Wodehouse, 1935-1936) nomment un *harmomégathus*. En effet, de ce côté, la paroi sporale est plus mince, et surtout moins pigmentée et plus souple que du côté dorsal (*fig.* 1 à 3). Cela tient à ce que l'épispore brune y est amincie, et à ce que la couche pigmentée interne n'est bien développée que sur le côté dorsal de la spore, à partir duquel elle s'amenuise progressivement en allant vers le côté ventral. Quand la spore se dessèche, en raison de sa souplesse, la partie ventrale de sa paroi s'invagine, formant ainsi un profond sillon ventral longitudinal, qui va presque d'un bout à l'autre de la spore (*fig.* 4 et 5). De la sorte, celle-ci prend curieusement l'aspect des grains de pollen monocotyloïdes, quand ils sont elliptiques et pourvus d'un sillon sulcal. La partie ventrale souple de la paroi sporale est donc bien un harmomégathus, tout comme ce sillon sulcal.

3. Il y a généralement un pore germinatif unique. Ce pore, au lieu d'occuper exactement l'une des extrémités de la spore, comme cela s'observe chez les *Thielavia* jusqu'ici étudiés (*fig.* 6), est situé sur le côté dorsal, mais toutefois très près de cette extrémité (*fig.* 1 à 4). Comme chez les autres espèces, à son niveau l'épispore est interrompue, mais non l'endospore.

De plus, on rencontre parfois, mais rarement, des spores ayant un second pore, tantôt bien formé, tantôt seulement indiqué, près de l'autre extrémité. Cela semble indiquer que le *T. hyrcaniæ* dérive d'un type ancestral à ascospores pourvues de deux pores, l'un à chaque bout, comme celles des *Melanospora* et du *T. setosa*. (Peut-être (?) faudrait-il même remonter à un type encore plus ancien, à ascospores bicellulaires, sur lesquelles les deux pores auraient correspondu chacun à l'une des cellules).

Quoi qu'il en soit, nous avons vérifié que la germination se fait bien par le pore germinatif, et non par l'harmomégathus. Les spores du *T. hyrcaniæ* sont donc comparables à celles des Osmondes, qui ont pareillement un appareil germinatif dorsal distinct de l'harmomégathus ventral. Par contre, il n'y a pas eu chez elles le transfert de la fonction germinative à l'harmomégathus qui caractérise, selon Wodehouse, les pollens monocotyloïdes.

On remarquera que si ce transfert s'était effectué il n'y aurait plus de pore. Celui-ci serait remplacé par un sillon germinatif ventral. C'est peut-être de cette façon que s'est effectué le passage du type sporal à pores germinatifs, conservé chez la plupart des Sordariales (groupe auquel, selon G. Doguet, les *Thielavia* sont apparentés) au type à fente germinative longitudinale, observable chez les Sordariales (?) du genre *Coniochæta* et les Xylariales.

4. Il y a une relation entre la situation de l'harmomégathus et du pore, sur les spores du *T. hyrcaniæ*, et l'organisation cytologique et la polari-

sation du contenu sporal. Dès avant que la paroi sporale se pigmente, tout le côté ventral de la spore, qui deviendra harmomégathique, est bourré de globules lipidiques, tandis que ceux-ci font défaut du côté dorsal, où se trouve le noyau, entouré de vacuoles (*fig.* 2). D'autre part, entre le noyau et le pore germinatif s'observe un globule chromatique, de nature inconnue, colorable à l'hématoxyline ferrique (globule *x*, *fig.* 3).

Enfin, la polarisation qui conditionne la dorsiventralité des parois et du contenu sporaux dépend peut-être elle-même de la disposition des spores lors de leur formation. Dans quelques cas particulièrement favorables, nous avons en effet noté que celles-ci, dans les asques encore jeunes, sont disposées en quatre couples (correspondant, selon la règle, aux fuseaux de la troisième mitose), et que dans chaque couple elles sont ventre à ventre. Si cela est confirmé, ce sera une nouvelle analogie entre ces spores et les pollens monocotyloïdes, sur lesquels on sait que la position du sulcus est régie par leur disposition dans les tétrades, lors de leur formation.

En conclusion, les ascospores du *Thielavia* étudié (et il en va de même d'autres espèces, que nous avons aussi examinées, mais dont nous ne parlons pas dans la présente Note) présentent donc des caractères « palynologiques » remarquablement comparables à ceux des grains de pollen ou des spores de Plantes vasculaires, et de plus la différenciation de ces caractères paraît semblablement conditionnée par la polarité cytologique du contenu sporal.

(*) Séance du 27 février 1961.

(1) *Revue de Mycologie*, 21, suppl. colonial n° 1, juillet 1956, p. 1-21.

(2) Cette espèce a été isolée par Mme J. Nicot, au Laboratoire de Cryptogamie du Muséum, à Paris, à partir d'échantillons de sables maritimes des rivages méridionaux de la mer Caspienne (Hyrcanie), en Iran, rapportés par M. le Professeur R. Heim. La diagnose n'en a pas encore été donnée. Elle est aux *Thielavia* plectascés ce que le *Melanospora Zamiæ*, à hyménium régulier, est au *Melanospora ornata*, à asques, divergents : *cf.* G. Doguet, Le G. *Melanospora*, *le Botaniste* 39, 1955, p. 1-313.

MORPHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Ontogénie de la cyme unipare scorpioïde du* Nicotiana glutinosa *L.* Note (*) de Mlle **Janine Bonnand**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Chaque bourgeon de la cyme, après une phase d'accroissement au cours de laquelle sa structure reste sensiblement homogène, s'organise et se partage en trois régions : fleur, bourgeon axillaire, bractée opposée à la fleur. L'évolution de chaque bourgeon dans des plans alternativement perpendiculaires détermine l'alignement des fleurs sur deux rangées, et celui des bractées sur deux autres rangées.

Nous avons, dans une Note précédente [1], expliqué l'inflorescence du *Nicotiana glutinosa* L. et désigné celle-ci sous le terme de cyme unipare scorpioïde, les fleurs et les bractées étant alignées sur quatre rangées : deux orthostiques florales et deux orthostiques bractéales. Mais une étude ontogénique précise n'avait pu être abordée.

Explication des figures.

Fig. 1, 2 et 3. — Développement à l'aisselle de la dernière feuille F_n du premier bourgeon inflorescentiel a_1. L'apex est transformé en fleur terminale Fl. T qui est rejetée sur le côté (*fig.* 3).

Fig. 4. — Organisation du premier bourgeon inflorescentiel : individualisation de la première fleur de la cyme 1, de la première bractée b_1 et du deuxième bourgeon axillaire a_2.

Fig. 5. — Stade postérieur à celui figuré en 4. Le premier sépale S_1 de la fleur 1 ébauché. Présence d'une bractée stérile b'_1 à la base de la fleur 1.

Fig. 6. — Organisation du deuxième bourgeon : individualisation de la deuxième fleur de la cyme 2, de la deuxième bractée b_2 et du troisième bourgeon axillaire a_3.

Fig. 7. — Stade postérieur à celui figuré en 6 (*fig.* 1 à 7, G × 70).

Fig. 8. — Aspect d'une jeune cyme présentant quatre fleurs; la cinquième est à l'état de jeune primordium. On commence à distinguer les deux rangées de fleurs (alternativement dextrorses et sinitrorses) et les deux rangées de bractées. L'apex commence à se recourber en crosse (G × 50).

Fig. 9. — Coupe longitudinale de l'apex, figuré en 3, suivant le plan AA'; Ze : zone en écaille.

Fig. 10. — Coupe longitudinale du premier bourgeon inflorescentiel a_1 figuré en 3, suivant le plan BB'.

Fig. 11. — Coupe longitudinale du premier bourgeon inflorescentiel au moment où la fleur 1, la bractée b_1 et le bourgeon a_2 commencent à peine à s'individualiser (stade intermédiaire entre celui figuré en 3 et celui figuré en 4).

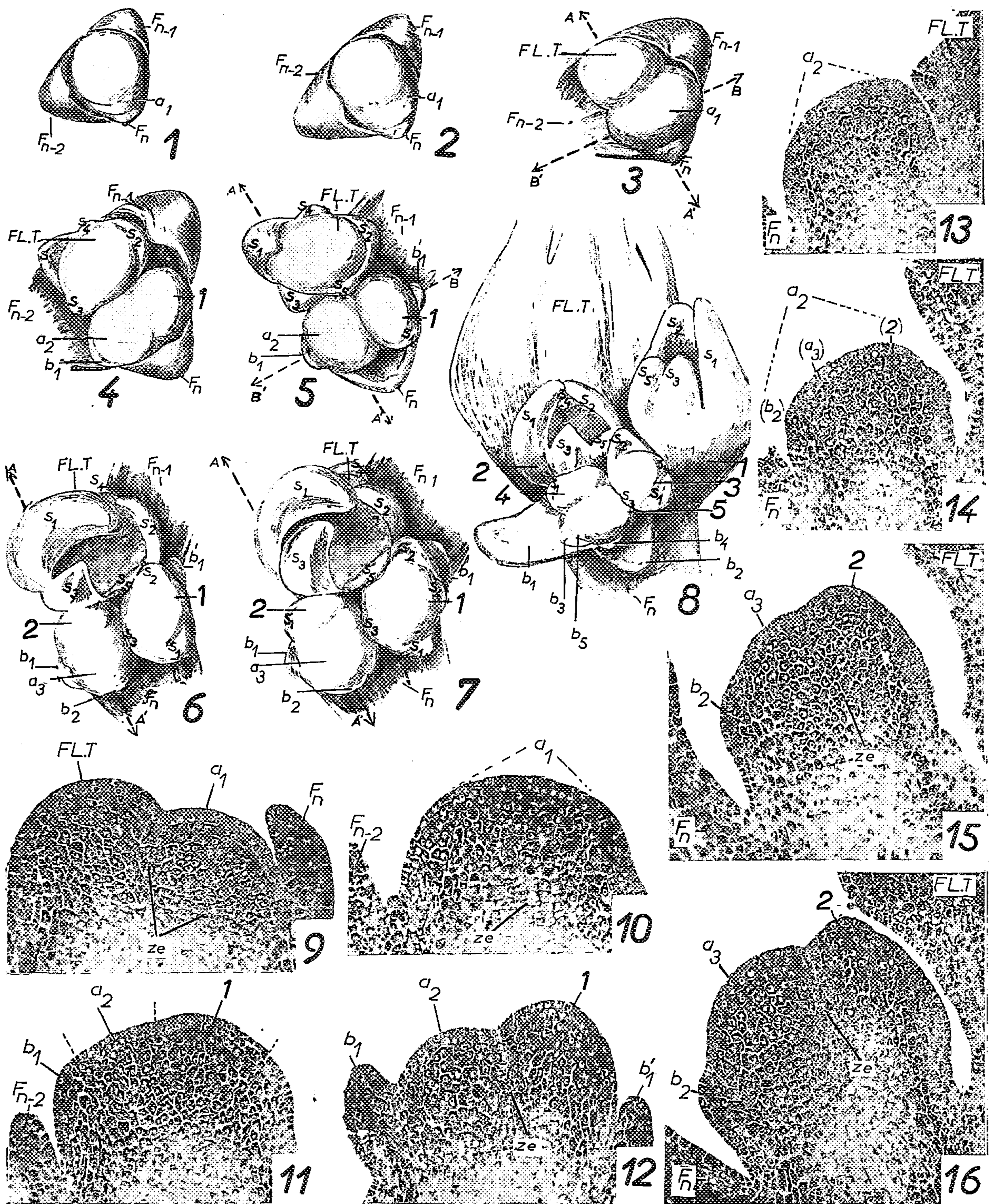
Fig. 12. — Coupe longitudinale, suivant le plan BB', du premier bourgeon inflorescentiel figuré en 5 après individualisation de la fleur 1, des bractées b_1 et b'_1 et du bourgeon a_2.

Fig. 13. — Coupe longitudinale, suivant le plan AA', du bourgeon a_2 figuré en 5.

Fig. 14. — Stade légèrement postérieur à celui représenté sur la figure 13. L'initium de la fleur 2 et celui de la bractée b_2 sont visibles.

Fig. 15 et 16. — Évolution du deuxième bourgeon figuré en 6 et 7, coupé suivant le plan AA' : individualisation de la fleur 2, de la bractée b_2 et du bourgeon a_3.

Fig. 9 à 16. — Fixation alcool-formol-acide acétique; coloration pyronine-vert de méthyle, contrôlée par le test de Brachet (G × 145).



Lors du passage à l'état inflorescentiel, l'apex principal se transforme en fleur terminale Fl. T en même temps qu'à l'aisselle du dernier primordium foliaire F_n se développe un volumineux bourgeon a_1 qui rejette la fleur sur le côté (*fig.* 1, 2 et 3). Ce bourgeon est le premier d'une série de bourgeons qui se formeront successivement et se relaieront dans leur fonctionnement pour former la cyme :

A. *Évolution du premier bourgeon inflorescentiel.* — *a.* Ce bourgeon atteint, *très rapidement*, une taille maximale supérieure à celle de la fleur terminale, alors encore à l'état de primordium (*fig.* 3). Il est limité sur ses flancs et dans sa partie inférieure par une zone en écaille Ze visible sur les coupes faites selon le plan A A' (*fig.* 3 et 9); dans un plan perpendiculaire à celui-ci cette zone se retrouve, mais avec moins de netteté (*fig.* 3, B B' et *fig.* 10). Les acides ribonucléiques sont répartis de façon sensiblement uniforme; toutefois ils sont souvent légèrement plus abondants dans la région des deux cordons procambiaux visibles sur les côtés du massif. Les mitoses, nombreuses dans l'ensemble du bourgeon, sont principalement des mitoses d'élargissement et sont, pour une grande part, anticlines.

b. Après cette phase d'accroissement et tout en continuant de s'agrandir, ce bourgeon s'organise (*fig.* 11). Les acides ribonucléiques deviennent un peu plus abondants en deux régions du massif : l'une légèrement latérale qui donnera la première fleur 1 de la cyme et l'autre, opposée à celle-ci, plus restreinte, qui donnera la première bractée b_1. L'émergence de la première fleur et celle de la première bractée délimitent entre elles une troisième région qui s'organise et acquiert la structure d'un bourgeon axillaire s'isolant du reste du massif par des mitoses de directions appropriées formant une zone en écaille : le second bourgeon axillaire a_2 de la cyme est né. Sur la figure 11, le bourgeon a_2 est encore difficilement discernable, car il commence à peine à s'individualiser; sur les figures 5 et 12, il est parfaitement net, entre la fleur 1 dont un sépale est né (*fig.* 5) et la bractée b_1 ([2]).

Signalons que très souvent, à la base de la fleur 1, se trouve une seconde bractée b'_1 qui est stérile, car elle n'axille aucun bourgeon (*fig.* 12). Lorsqu'elle est présente, elle est toujours située à un niveau inférieur à celui de la bractée fertile. Signalons, d'autre part, que cette fleur 1 naît dans la zone du bourgeon située entre la dernière feuille F_n et l'avant-dernière feuille F_{n-1} (cette zone correspond à la partie élargie du bourgeon visible sur la figure 3); la bractée b_1 naît du côté de F_{n-1} (*fig.* 4).

B. *Évolution des bourgeons inflorescentiels suivants.* — *a.* Dès son individualisation, le second bourgeon a_2 s'accroît, puis s'organise (*fig.* 4, 5, 13, et 14, 6 et 15, 7 et 16). Il donne, de la même façon que le premier, mais dans un plan perpendiculaire au précédent, une fleur 2, une bractée b_2 délimitant entre elles un massif qui s'organise rapidement pour former un troisième bourgeon inflorescentiel a_3. La fleur 2 naît du côté de la fleur terminale Fl. T, la bractée b_2 naissant du côté de la dernière feuille F_n.

Remarquons que cette fleur 2, lorsqu'elle est encore à l'état de primordium, est souvent haute et étroite, paraissant comprimée contre la fleur terminale (*fig.* 16). Remarquons aussi le développement rapide et important du bourgeon axillaire a_3 par rapport à celui de la fleur 2, développement plus rapide encore que celui du bourgeon a_2 (comparer les figures 12 et 16).

b. Dès son individualisation, le troisième bourgeon a_3 s'accroît et s'organise de la même façon que les précédents, donnant une fleur 3, une bractée b_3 et un quatrième bourgeon axillaire dans un plan perpendiculaire à celui du second bourgeon et parallèle à celui du premier bourgeon. La fleur 3 sera donc située contre la fleur 1, la bractée b_3 contre la bractée b_1 (*fig.* 8).

Tous les bourgeons successifs évolueront de la même façon alternativement dans des plan perpendiculaires disposant les fleurs et les bractées suivant quatre rangées (*fig.* 8) : deux orthostiques florales 1, 3, 5, ...; 2, 4, ... deux orthostiques bractéales b_1, b_3, b_5, ...; b_2, b_4, ... La fleur terminale Fl. T se situe sur l'orthostique de fleurs 2, 4, ... et la dernière feuille F_n est plus ou moins sur le prolongement de l'orthostique de bractées b_2, b_4, ... (son insertion étant plus large que celle des bractées, chevauche légèrement celle de b_1).

Conclusion. — *a.* Chaque bourgeon de la cyme de *Nicotiana glutinosa*, après une phase d'accroissement, se « résout » en trois portions : fleur, bourgeon axillaire, bractée; ces trois formations apparaîssent *simultanément* ([3]). Dès sa naissance, chaque fleur de la cyme [qui du point de vue théorique est la fleur terminale de chacun des axes composant le sympode ([1])] est dans une position légèrement *latérale*; cette position est accentuée précocement par suite du développement très rapide du bourgeon axillaire suivant, qui la rejette sur le côté.

b. C'est le mode d'activité de ces bourgeons évoluant successivement dans des plans alternativement *perpendiculaires* qui provoque l'alignement des fleurs et des bractées sur des orthostiques indépendantes.

(*) Séance du 27 février 1961.

([1]) J. BONNAND, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1531.

([2]) La zone en écaille s'estompe rapidement dans la partie inférieure par suite de l'allongement qui s'effectue presque aussitôt.

([3]) Chez certaines cymes, l'initiation simultanée de la fleur et du bourgeon, à partir d'un méristème homogène, s'observe également, mais sans formation de bractée : A. FAVARD, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1534.

(*Laboratoire de Botanique de la Sorbonne.*)

MORPHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Évolution des nœuds et des entre-nœuds du* Polygonum sachalinense *F. Schm. au cours de son développement.* Note (*) de Mme Yvonne Chabot-Jacquety, présentée par M. Lucien Plantefol.

La croissance des entre-nœuds du *Polygonum sachalinense* est due à l'activité d'un méristème intercalaire. Ce dernier existe à l'état latent, non fonctionnel, à la base des entre-nœuds des bourgeons souterrains. Les nœuds évoluent différemment des entre-nœuds; adultes, ils possèdent un diaphragme formé de quelques assises de cellules effilées lignifiées.

Le *Polygonum sachalinense* F. Schm. est une plante vivace. Son rhizome sympodial se présente comme un système de ramifications, dirigées verticalement ou obliquement dans le sol (*fig.* 1). Chaque ramification est la portion souterraine d'une pousse dont la partie aérienne et florifère est annuelle; si elle est âgée, au printemps, elle porte à l'aisselle d'écailles soit des bourgeons, soit d'autres pousses (*fig.* 1, 1958, 1959). Les bourgeons (*b. s.*) sont constitués d'écailles coniques emboîtées les unes dans les autres et coiffant les ébauches foliaires et le sommet principal; leur édification s'étale au moins sur deux années; leur développement en une pousse débute par l'élongation des entre-nœuds déjà en place. Aux trois étapes : bourgeon souterrain, pousse souterraine, pousse aérienne, l'axe du *Polygonum sachalinense* se présente comme un empilement d'unités comprenant chacune le nœud et l'entre-nœud sous-jacent.

A. *Nœuds.* — Ils se distinguent par l'interruption des files cellulaires tant dans la moelle que dans l'écorce. Dans les nœuds proches du sommet, à tous les stades du développement, les cellules sont isodiamétriques et bourrées d'amyloplastes (*fig.* 2, *am.*). Les chondriosomes sont punctiformes ou en bâtonnets. Si l'on examine successivement des nœuds de plus en plus âgés, on constate, dans les pousses, une transformation progressive des cellules. Les amyloplastes sont plus petits et surtout moins nombreux; les chondriosomes sont en bâtonnets ou en filaments. Les cellules médullaires nodales s'aplatissent perpendiculairement à l'axe de la pousse et deviennent rectangulaires, puis elles s'effilent et deviennent sinueuses (*fig.* 3); leurs parois s'épaississent et se lignifient secondairement, comme le montrent les colorations au carmin vert d'iode ou à la phloroglucine chlorhydrique. Ainsi ces quelques couches de cellules, en forme de fibre, lignifiées, constituent au niveau des nœuds adultes des pousses, un *diaphragme* (*fig.* 4, *d*).

B. *Entre-nœuds.* — 1. Dans les *bourgeons souterrains*, seule une croissance en largeur a lieu; les cellules grandissent perpendiculairement à l'axe et des divisions d'élargissement se produisent au sein de la moelle. De plus, la coloration au vert de méthyle-pyronine, contrôlée par le test à

1. Représentation semi-schématique d'un pied de *Polygonum sachalinense* déterré au début du printemps 1960. Sous le niveau du sol (*n. s.*) se trouve le rhizome ramifié; en hachuré vertical, une ramification de 1958; en hachuré horizontal, deux de 1959; en blanc, les bourgeons souterrains (*b. s*) et les pousses de 1960; *p. s.*, pousse souterraine; *p. a.*, pousse aérienne.

2 et 3. Étude cytologique (Regaud, hématoxyline) des nœuds; 2, cellule de la moelle au niveau d'un nœud du bourgeon souterrain, bourrée d'amyloplastes (*am.*); 3, cellule de la moelle au niveau d'un nœud en voie de différenciation; *p. e.*, paroi épaissie.

4. Photographie d'une coupe anatomique longitudinale d'un nœud adulte montrant le diaphragme (*d*).

5 à 7. Photographies de coupes longitudinales axiales aux trois stades (G × 47) : 5, bourgeon souterrain avec méristème intercalaire latent (*m. i. l.*) à la base des entre-nœuds (vert de méthyle-pyronine); 6, pousse souterraine avec méristème intercalaire entrant en fonctionnement (*m. i. f.*) (vert de méthyle-pyronine); 7, pousse aérienne avec méristème intercalaire fonctionnel (*m. i. f.*) (hématoxyline).

8 et 9. Étude cytologique des entre-nœuds (Regaud, hématoxyline) : 8, cellules médullaires du méristème intercalaire latent d'un bourgeon souterrain; 9, cellules médullaires d'un méristème intercalaire fonctionnel de pousse aérienne; *chl.*, chloroplastes.
Les dessins respectent l'orientation des cellules.

la ribonucléase, met en évidence, dans les coupes longitudinales, une zonation : les cellules de la base des entre-nœuds se colorent fortement par la pyronine, dans la moelle et l'écorce, sauf pour les premiers entre-nœuds formés, qui demeurent courts. On peut parler, à propos de ces cellules, de *méristèmes intercalaires latents* (*fig.* 5, *m. i. l.*); car, lorsque le bourgeon donne une pousse, ceux-ci entrent en fonctionnement de proche en proche, de la base vers le sommet (*fig.* 6, *m. i. f.*). Leur activité produit dans chaque entre-nœud un stock de cellules aplaties qui s'allongeront ultérieurement. Comme les cellules formées se divisent à leur tour, l'épaisseur du méristème intercalaire s'accroît.

2. Dans *les pousses aériennes*, la croissance en largeur des entre-nœuds se fait en même temps que leur croissance en hauteur, avec fonctionnement d'un méristème intercalaire. Les cellules, quand elles ont cessé de se multiplier, s'allongent sur toute la hauteur de l'entre-nœud.

L'étude de l'évolution des entre-nœuds a été complétée par une étude cytologique.

1. Dans les *bourgeons souterrains*, les cellules du méristème intercalaire latent (*fig.* 8) ont un cytoplasme plus dense, des vacuoles plus réduites, des amyloplastes plus petits et moins nombreux que les cellules du nœud (*fig.* 2) et du sommet de l'entre-nœud correspondant. Les mitochondries sont punctiformes ou en bâtonnets. Lorsque les méristèmes entrent en activité, les plastes amylifères régressent et l'on peut parler d'une dédifférenciation, bien que les cellules soient plus largement vacuolisées. Il est difficile de distinguer les plastes des mitochondries. L'amidon commence à s'accumuler de nouveau dans les entre-nœuds souterrains, lorsque les cellules s'allongent.

2. Dans les *pousses aériennes*, à partir de l'entre-nœud $n - 7$, des chloroplastes lenticulaires apparaissent dans les cellules de la moelle (*fig.* 9), aussi gros, mais moins nombreux que dans celles de l'écorce. A tous les stades, les cellules de l'écorce suivent la même évolution que les cellules de la moelle situées au même niveau, mais leurs vacuoles sont plus petites.

Ainsi, au cours de leur évolution, les nœuds et les entre-nœuds se comportent différemment.

(*) Séance du 27 février 1961.

(*Laboratoire de Botanique de la Sorbonne.*)

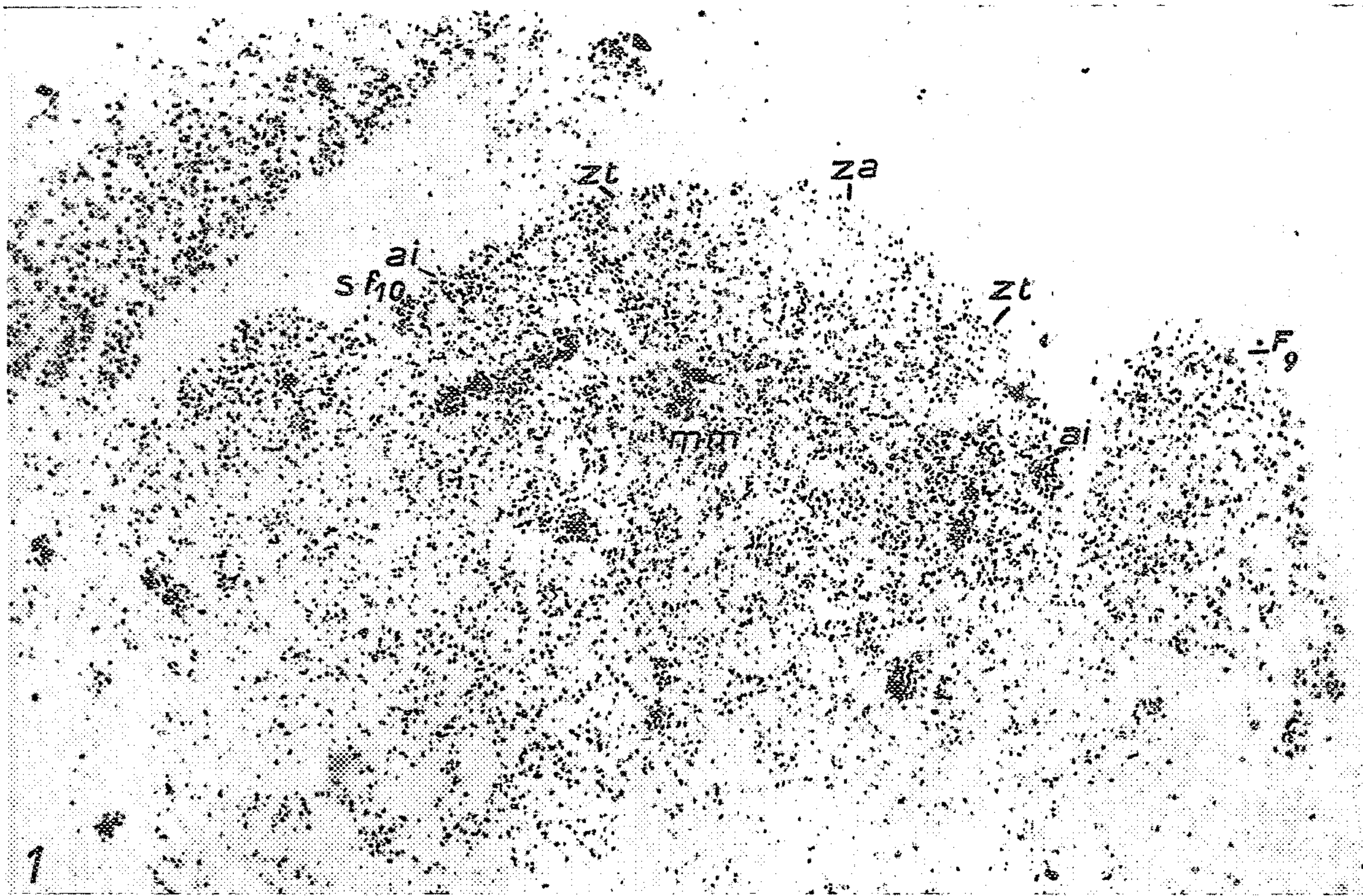
HISTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur l'incorporation de l'adénine marquée au tritium* (^{3}H) *dans les noyaux et le cytoplasme des cellules de deux méristèmes caulinaires :* Lupinus albus (*Papilionacées*) *et* Teucrium scorodonia (*Labiées*). Note (*) de Mme **Arlette Lance-Nougarède**, présentée par M. Lucien Plantefol.

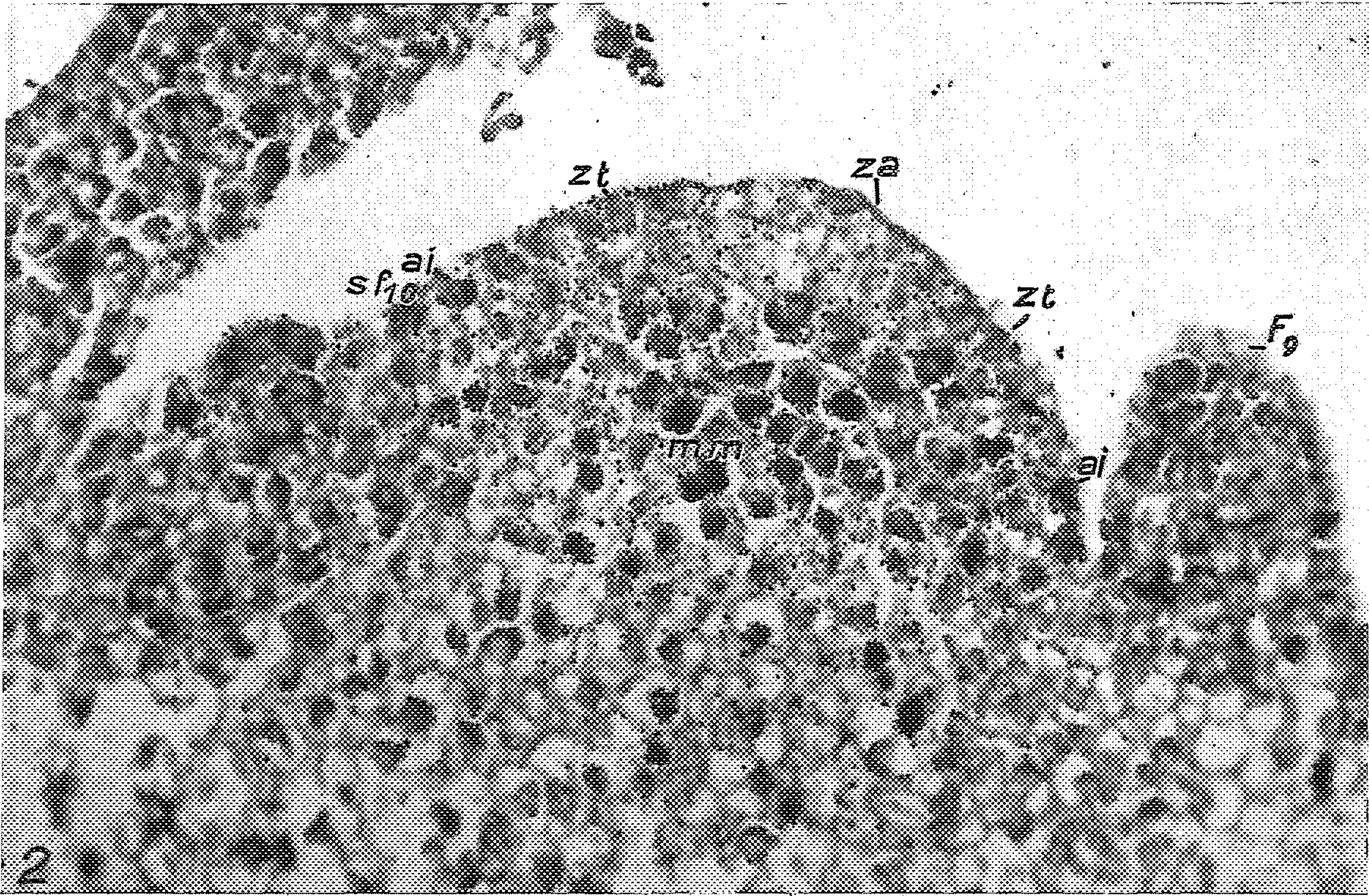
Le taux d'incorporation de l'adénine 3 H est très élevé dans les noyaux et le cytoplasme des cellules latérales du méristème; il se montre plus faible dans le cytoplasme et les nucléoles des cellules de la zone axiale, alors que la chromatine de ce même territoire n'est que rarement marquée.

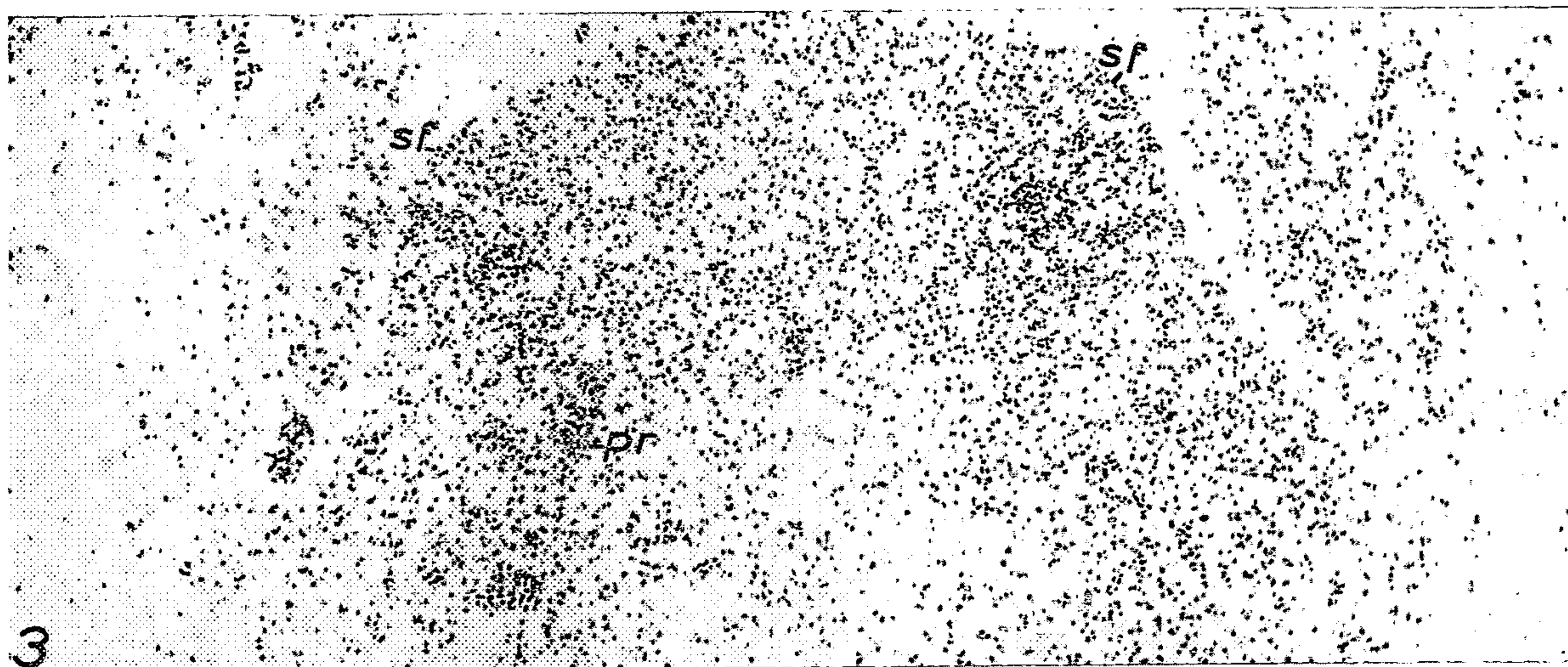
L'adénine marquée au tritium, précurseur à la fois de l'acide ribonucléique (ARN) et de l'acide désoxyribonucléique (ADN) est un marqueur spécifique de ces mêmes substances. Il donne des historadiographies de forte résolution due à la faible énergie des particules β émises par le tritium.

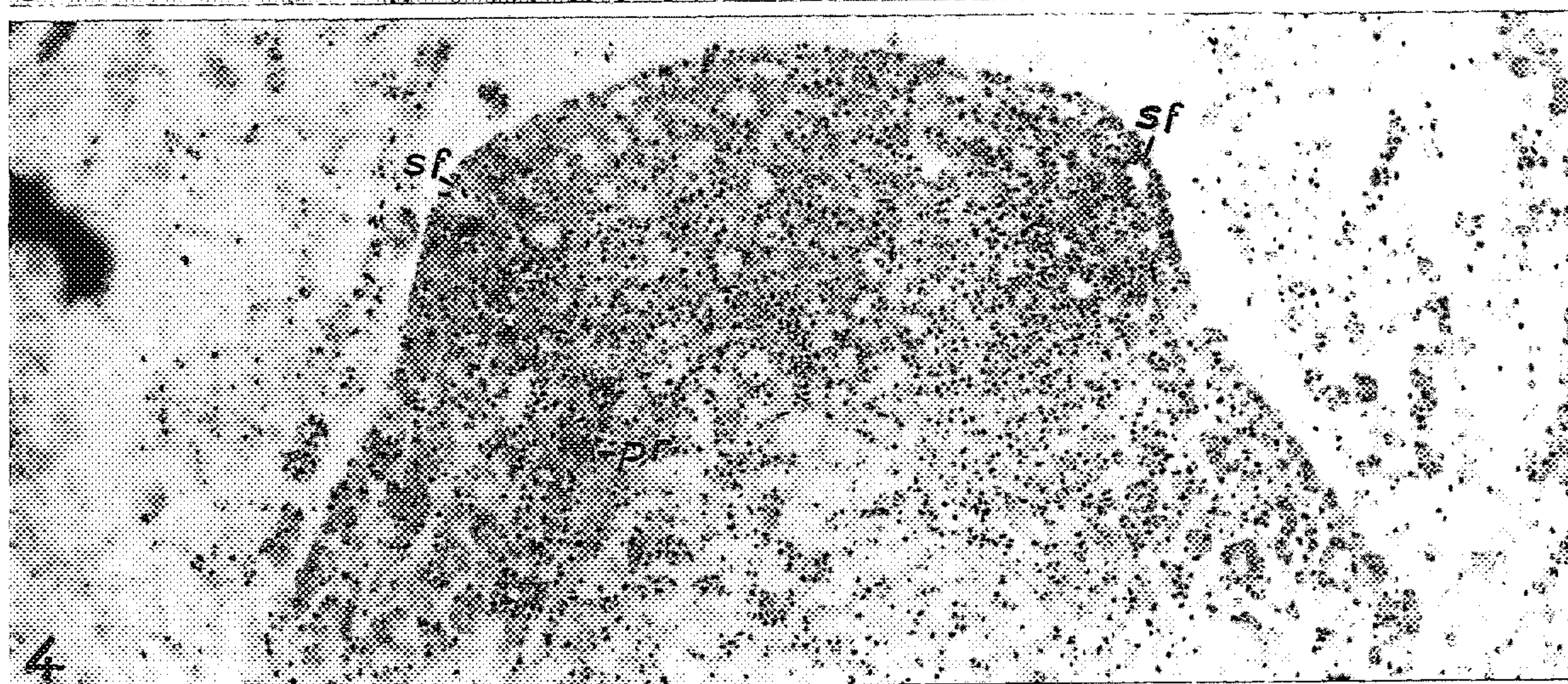
Nous avons fourni à nos plantes ce radioélément de très haute activité spécifique par injection pratiquée dans l'écorce externe, à quelque distance du méristème, au niveau des entrenœuds de rang 3 ou 4 au-dessous de l'apex. La solution d'adénine ^{3}H contenait 10 μC/ml et nous utilisions environ 0,05 ml de solution pour l'injection. Cinq à sept jours après l'injection, les méristèmes prélevés étaient aussitôt fixés dans un mélange d'alcool, de formol et d'acide acétique, préparé selon la technique de Brachet. Ils étaient ensuite lavés, déshydratés, enrobés dans la paraffine, puis sectionnés à 2 μ. Les sections, collées sur des lames porte-objet, étaient recouvertes à l'obscurité, d'un film « Kodak » pour historadiographies de type A. R. 10. Après une exposition de 18 à 20 jours, le film était développé dans du révélateur « Kodak » DK 19 *b*. L'émulsion recouvrant les sections était d'abord photographiée sans coloration, puis les mêmes sections et l'émulsion étaient ensuite colorées par du bleu de toluidine à 1 %.

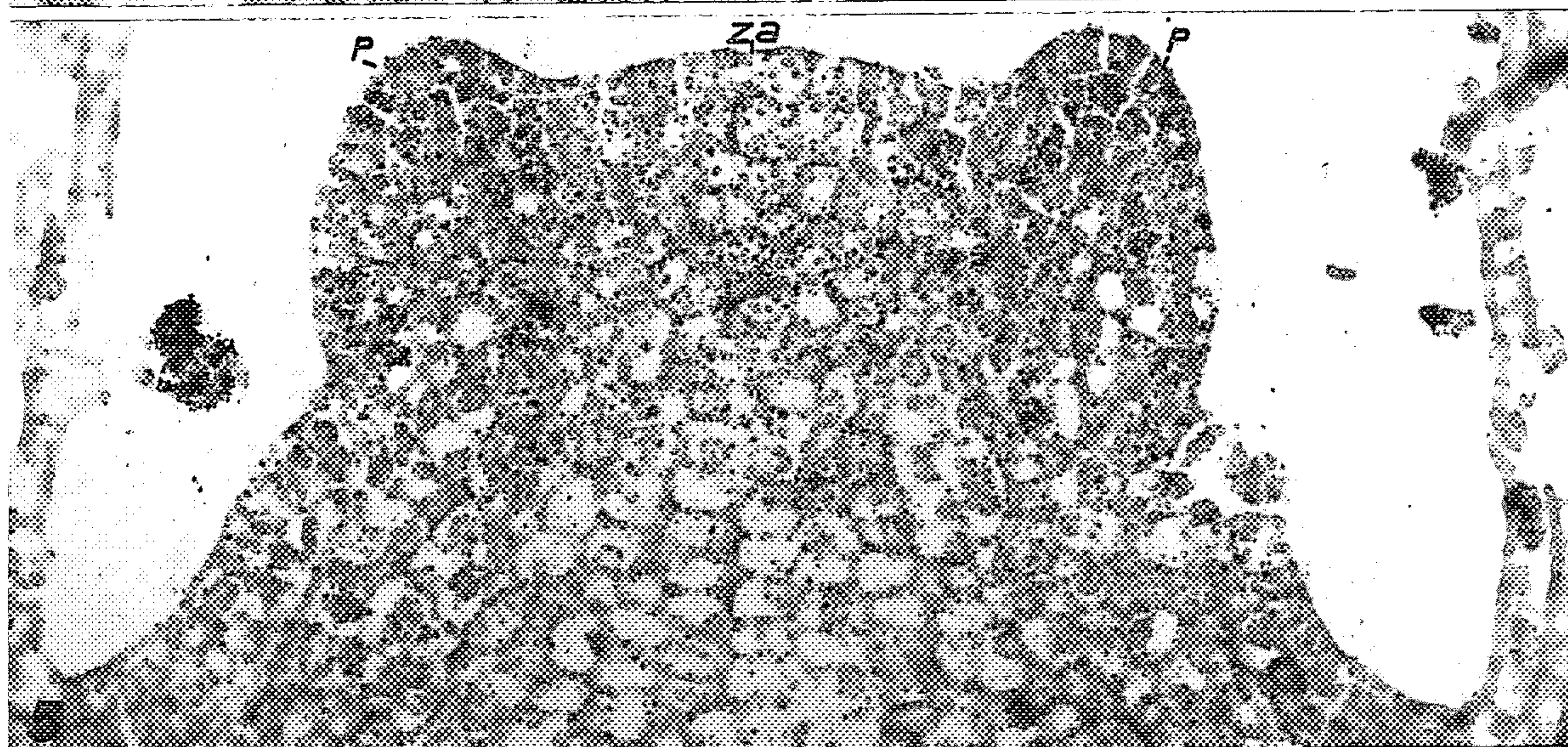
Quelques séries de coupes soumises à l'action de la ribonucléase, suivant la méthode de Brachet, ont permis de vérifier que la radioactivité cytoplasmique ou nucléolaire observée correspondait bien à l'ARN; d'autres sections, traitées par l'acide chlorhydrique normal, nous ont assurée que la radioactivité nucléaire était bien due à la présence d'ADN. Ces tests ayant été réalisés nous avons à la fois conservé les ARN et les ADN dans nos historadiographies. Ce mode d'expérimentation qui ne discrimine pas les deux types d'acides nucléiques des noyaux, permet, par contre, de détecter, au niveau d'un même apex, les territoires où toutes les synthèses d'acides nucléiques sont les plus actives et permet de les localiser cytologiquement.


zt
za
ai
sf10
zt
F9
mm
ai
1


zt
za
ai
sf10
zt
F9
mm
ai
2


sf
sf
pr
3


sf
sf
pr
4


p
za
p

Explication des figures.

Sections longitudinales axiales de méristèmes de plantes
après injection d'adénine ³H. (G × 550.)
(Photographies de M. Jacques Grzelak).

Fig. 1 et 2. — *Lupinus albus.*

Fig. 1. — Microphotographie de l'émulsion située au-dessus de la coupe.

Fig. 2. — Même apex et émulsion après coloration par le bleu de toluidine. Forte incorporation d'adénine dans les noyaux et dans le cytoplasme des zones apicales latérales ou « anneau initial », *ai*, et dans le méristème médullaire, *mm*. Taux d'incorporation cytoplasmique très faible et aucun marquage de la chromatine dans la zone apicale axiale, *za*. Cytoplasme assez fortement marqué dans la zone de transition, *zt* (remarquer les espaces circulaires blancs aux lieux des noyaux); *sf* 10, 10ᵉ soubassement foliaire; F 9, 9ᵉ feuille.

Fig. 3 à 11. — *Teucrium scorodonia.*

Fig. 3. — Aire maximale; émulsion au-dessus de la coupe. Incorporation d'adénine spécialement élevée dans les noyaux et le cytoplasme des cellules des soubassements foliaires *sf* et dans le procambium, *pr*.

Fig. 4. — Même coupe et émulsion colorées par le bleu de toluidine; localisation plus précise des membranes et des noyaux.

Fig. 5. — Coupe et émulsion colorées par le bleu de toluidine lors de la surrection des primordiums, *P*, où l'incorporation d'adénine est très élevée. Zone axiale restante *za*, peu marquée.

Fig. 6. — Même technique que la figure 5. Surrection des primordiums et début de régénération apicale (*voir* texte); synthèses cytoplasmiques surtout latérales, très faibles entre les deux flèches.

Fig. 7 et 8. — Sections passant par la base de l'un des primordiums;

Fig. 7. — Émulsion au-dessus de la coupe.

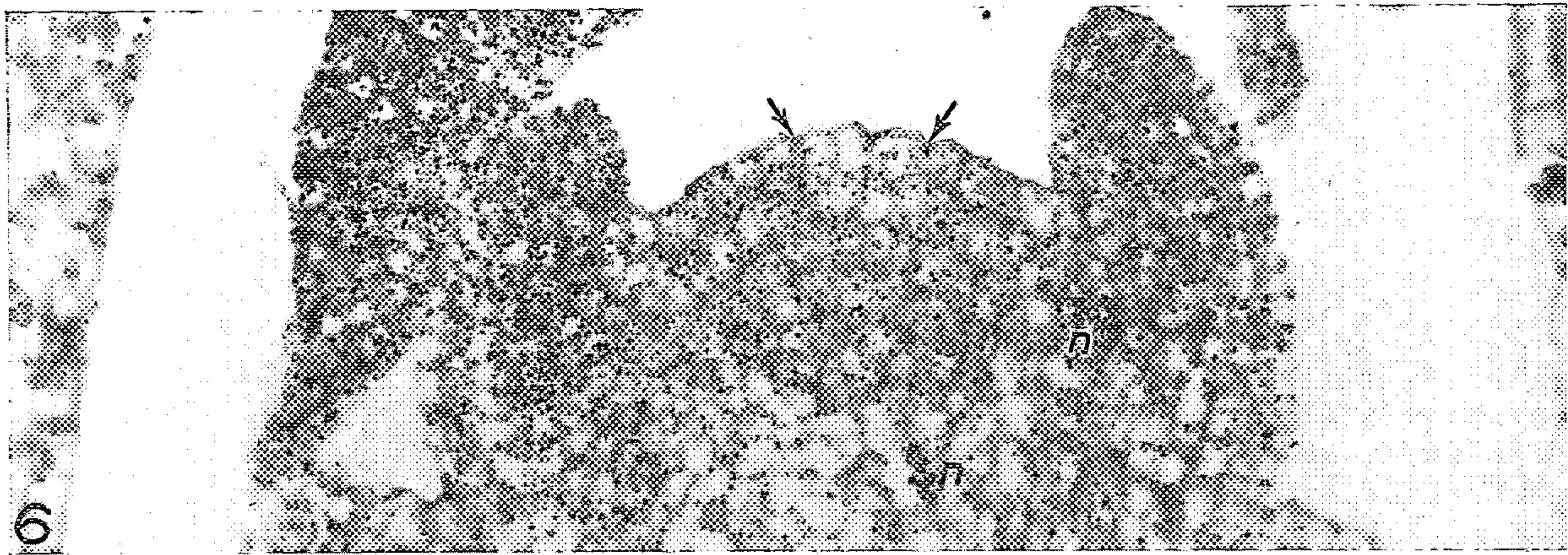
Fig. 8. — Coupe et émulsion colorées par le bleu de toluidine. Fortes incorporations d'adénine dans les noyaux latéraux *n*, aucun marquage dans les noyaux de la zone axiale, *za*.

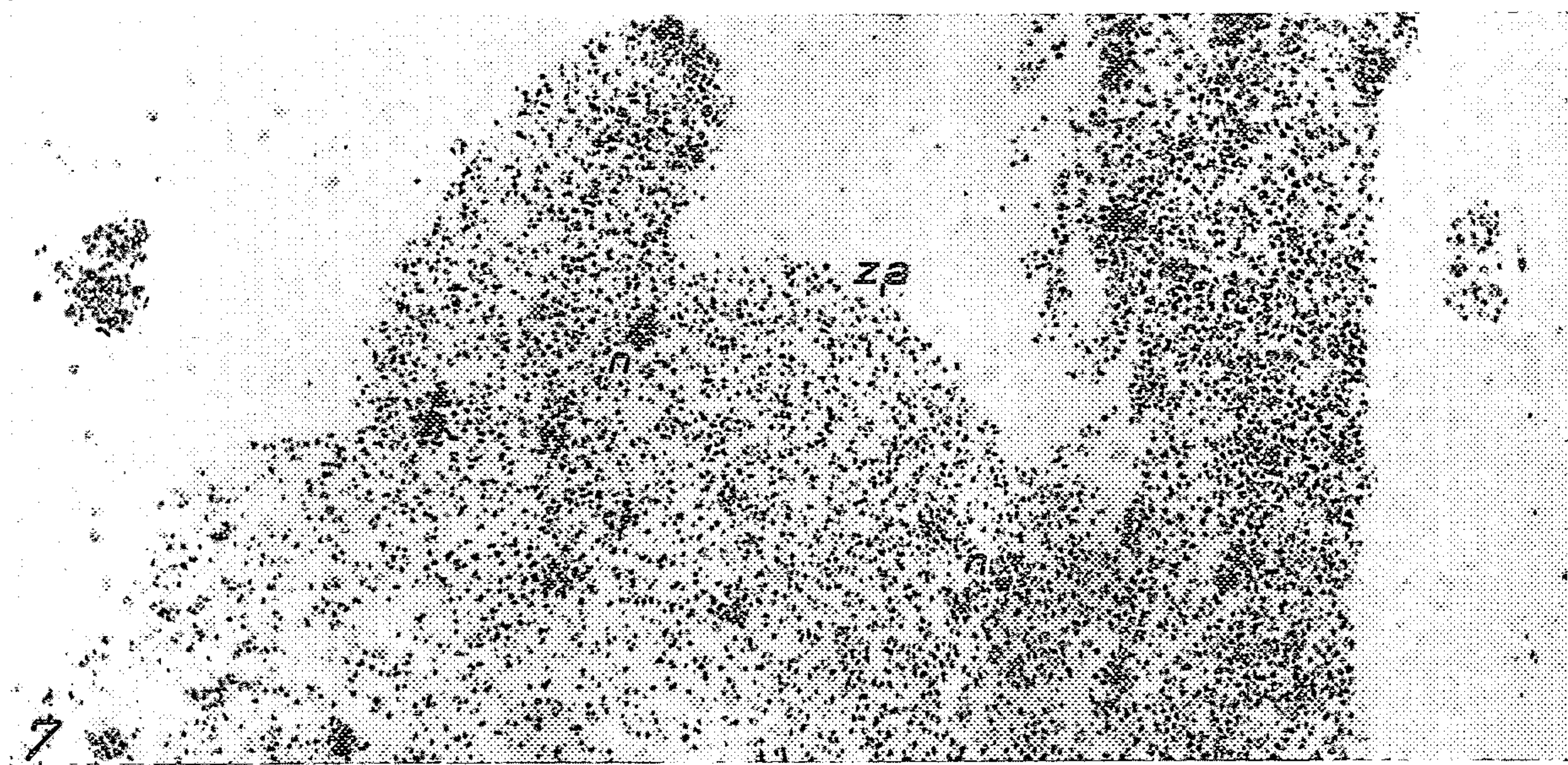
Fig. 9 et 10. — Aire minimale et régénération apicale latérale :

Fig. 9. — Émulsion au-dessus de la coupe.

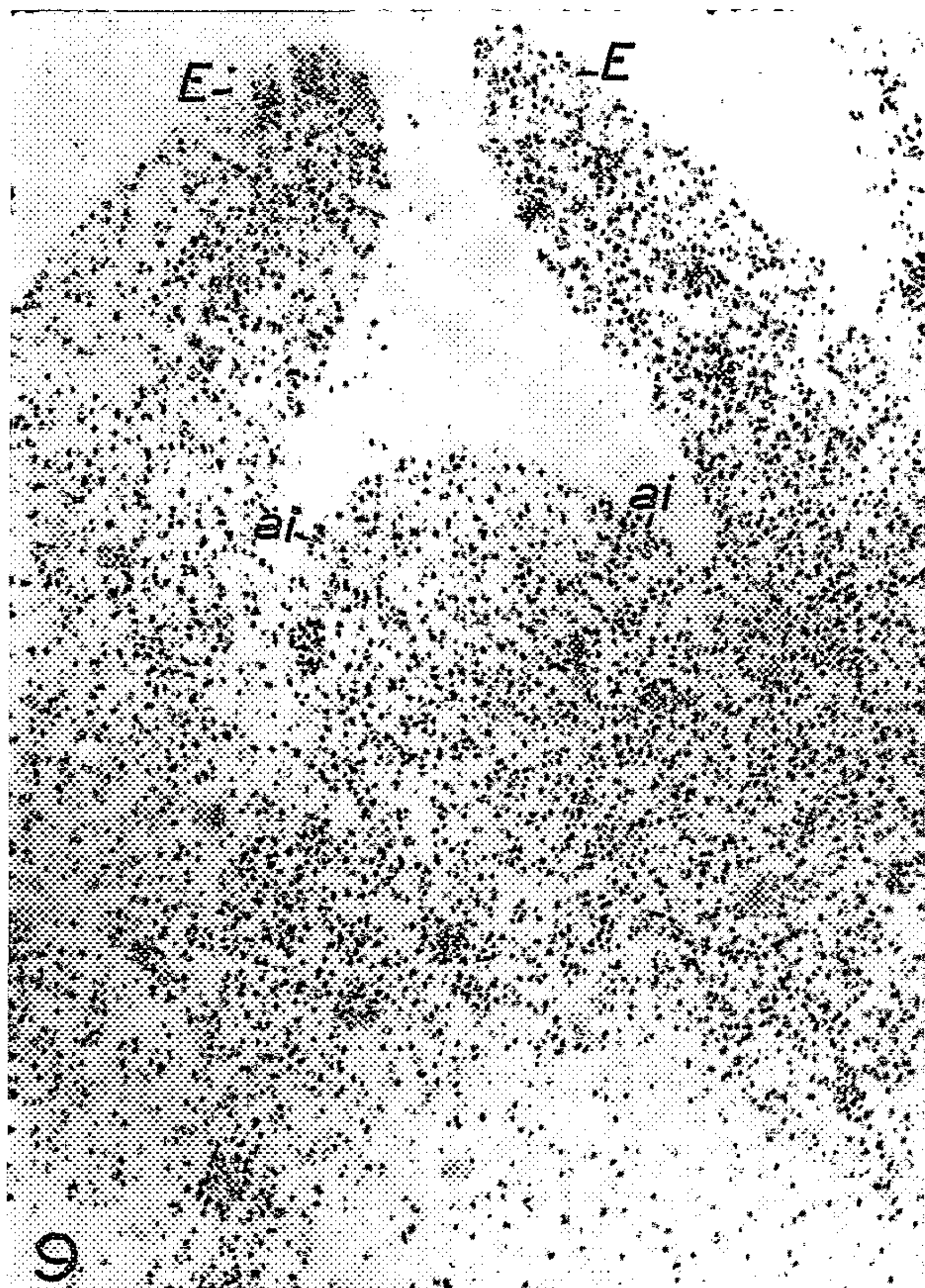
Fig. 10. — Coupe et émulsion colorées par le bleu de toluidine. Forte proportion de marquage des noyaux et densité des grains d'argent cytoplasmiques légèrement supérieure dans les zones latérales de l'anneau initial *ai*; zone apicale axiale, *za*, très faiblement marquée.

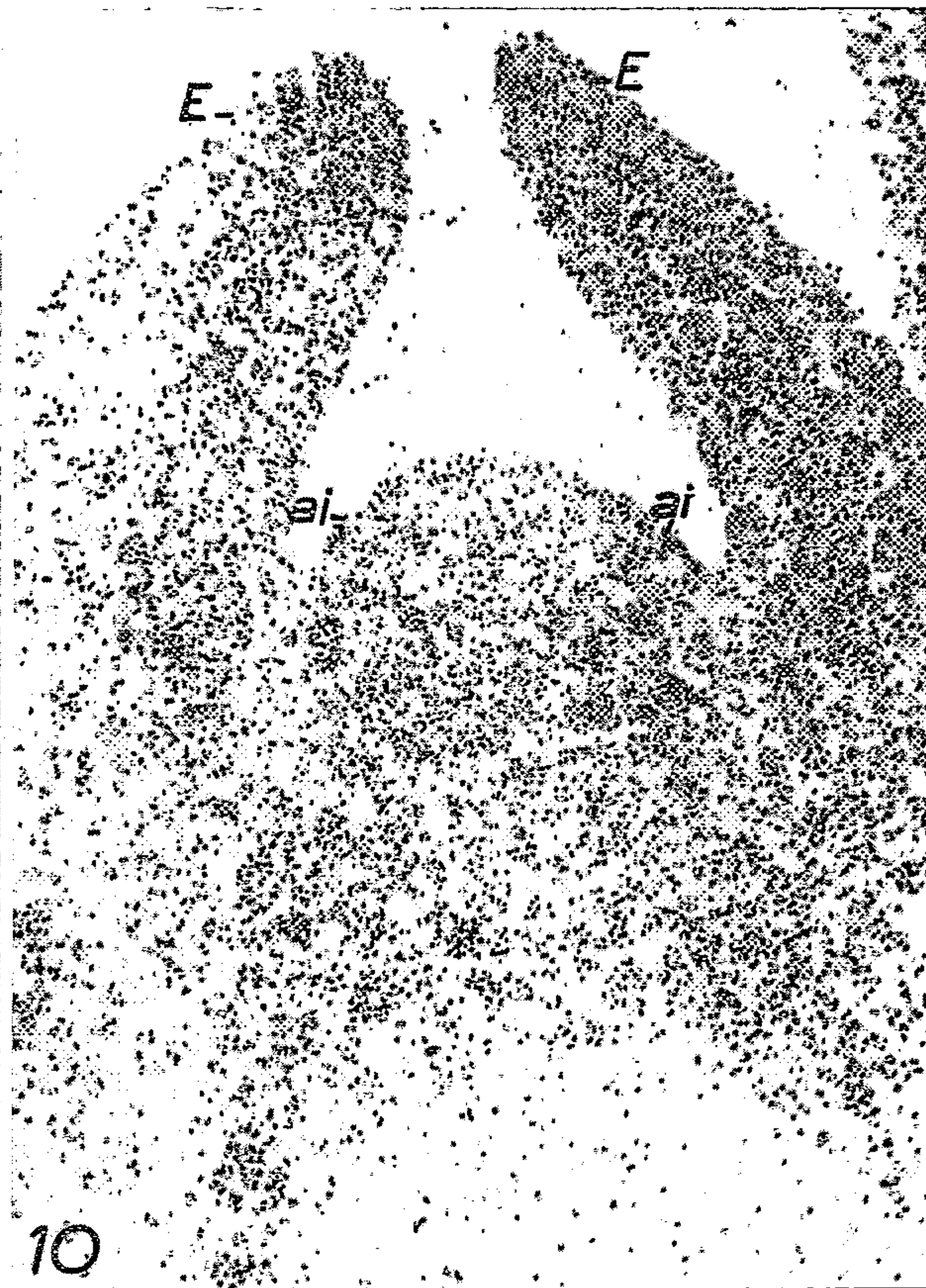
Fig. 11. — Phase ultérieure de la régénération à l'aisselle des deux dernières ébauches, *E*; chromatine des noyaux latéraux vivement marquée, chromatine de la zone axiale *za* dépourvue de traceur; synthèses d'ARN un peu plus forte sur les flancs.

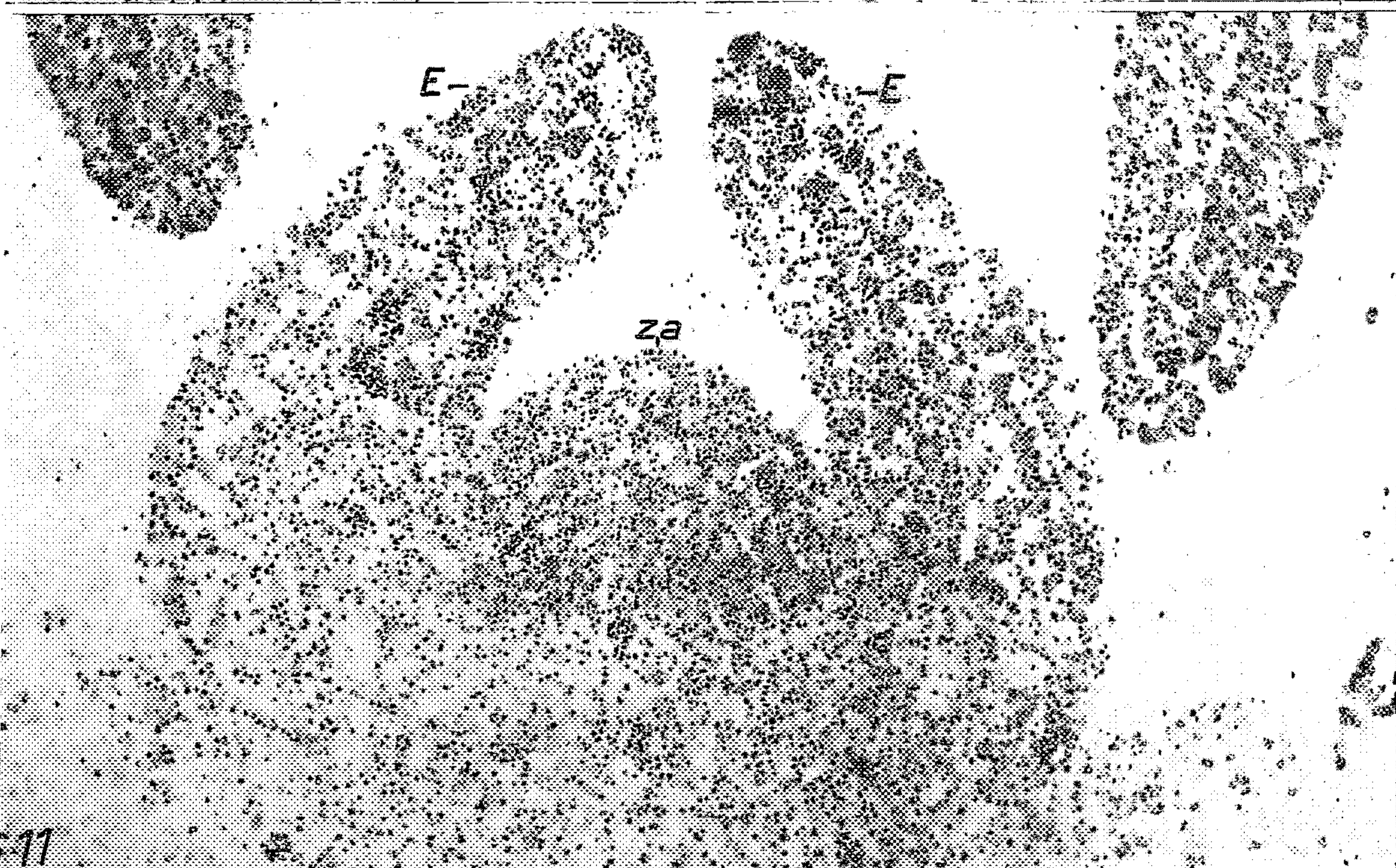

6
n
n


7
za
n
n


8
za
n
n


E
E
ai
ai
9


E
E
ai
ai
10


E
E
z,a
11

Les figures 1 et 2 montrent une section longitudinale axiale du méristème caulinaire de *Lupinus albus*, plante à feuilles alternes, venant de construire la 9e feuille (F 9). La figure 1 donne l'image de l'émulsion radiographique située au-dessus de la coupe, tandis que la figure 2 représente la même section apicale et l'émulsion après coloration par le bleu de toluidine. Dans les zones latérales du méristème, des noyaux se reconnaissent par la densité très élevée des grains d'argent réduit localisés à leur niveau; ainsi, à droite de fortes synthèses nucléaires traduisent l'activité régénératrice de flanc du méristème (*ai*), tandis qu'à gauche des synthèses nucléaires latérales superficielles et d'autres plus profondes accompagnent l'édification du dixième soubassement foliaire (*sf 10*, *ai*). Deux noyaux marqués se voient aussi dans le méristème médullaire (*mm*); dans la zone axiale *za*, la chromatine ne révèle pas la présence du marqueur. Le cytoplasme des flancs de l'apex et du méristème médullaire (*fig.* 1 et 2, *ai* et *mm*) est plus riche en grains d'argent que celui de la zone apicale axiale, *za*. Entre la zone axiale et les cellules de flancs, on remarque une zone de transition, *zt*, où l'adénine s'incorpore dans le cytoplasme et les nucléoles, tandis que la chromatine ne montre pas de synthèses : les noyaux de cette zone se distinguent par un cercle blanc où se voit parfois un seul grain provenant du nucléole (exemple sous *zt*, à gauche de la figure 1).

Ainsi, l'incorporation d'adénine ^{3}H est *maximale sur les flancs de l'apex* définis comme anneau initial (*fig.* 1 et 2, *ai*) où les synthèses d'acides nucléiques, tant cytoplasmiques que nucléaires, sont donc *les plus importantes*; la zone apicale axiale s'individualise, par contre, par de *très faibles* incorporations presqu'exclusivement sous forme d'ARN.

Les figures 3 à 11 témoignent des lieux de synthèse des acides nucléiques au cours de l'initiation, puis de la surrection des feuilles opposées de *Teucrium scorodonia*. A un instant donné (*fig.* 3 et 4), l'apex a achevé la construction de deux soubassements foliaires opposés, *sf*, l'aire est maximale : l'initiation foliaire débute. Elle est accompagnée d'une forte incorporation d'adénine dans la chromatine des noyaux latéraux et dans celle des cellules procambiales, *pr*, dont la différenciation est donc à peu près simultanée à l'initiation foliaire. La densité des grains d'argent localisés au niveau du cytoplasme de ces mêmes territoires témoigne d'une importante synthèse d'ARN. Peu après, deux jeunes primordiums se soulèvent au-dessus de l'apex (*fig.* 5, *P*). Leurs noyaux et leur cytoplasme sont spécialement riches en grains d'argent; la zone apicale axiale restante, *za*, demeure peu marquée et exclusivement dans le cytoplasme. Tandis que la surrection des primordiums se poursuit (*fig.* 6), l'incorporation d'adénine débute dans les noyaux situés à leur base et dans les parties hautes de la moelle (*fig.* 6, *n*). Deux bandes de cellules périphériques offrent une densité de grains d'argent cytoplasmiques assez élevée, alors que cinq

ou six cellules axiales, en section (*fig.* 6, entre les flèches) sont presque dépourvues de grains cytoplasmiques et n'en ont aucun d'origine chromatinienne. Après la surrection des primordiums, les figures 7 et 8, passant seulement par l'un de ceux-ci, prouvent que les noyaux marqués, *n*, sont alors situés à la base des derniers primordiums formés tandis que la zone axiale, *za*, montre seulement des synthèses cytoplasmiques réduites. Plus tard, lorsque les primordiums sont devenus des ébauches (*fig.* 9 et 10, *E*) des noyaux marqués se voient sur les flancs où la densité élevée des grains d'argent cytoplasmiques témoigne aussi d'une forte synthèse d'ARN. Ces faits traduisent la forte incorporation d'adénine qui accompagne le déclenchement tardif de l'activité mitotique de régénération de l'anneau initial, *ai*, à l'aisselle des deux dernières ébauches formées, *E*. Sur la figure 11, les ébauches foliaires, *E* grandissent et l'apex reforme des cellules latérales où la densité des grains d'argent réduit provenant tant des noyaux que du cytoplasme, est spécialement élevée, alors que les cellules de la zone axiale, *za*, sont moins marquées.

Ces images traduisent, une fois de plus, la zonation que des études cytologiques nous avaient permis d'établir : la zone apicale axiale *synthétise une faible quantité* d'acides nucléiques pour son *entretien*, elle peut même, occasionnellement, fournir des cellules aux territoires latéraux. Mais, en dépit des contradictions récemment apportées par les auteurs de langue anglaise ([1]), ([2]) les synthèses d'acides nucléiques les plus importantes, celles qui préludent vraiment à l'organogenèse et qui la commandent, se localisent dans les territoires latéraux du méristème définis comme « anneau initial » par Plantefol. Il est pour le moins étonnant que ces derniers auteurs fassent état d'arguments pour montrer l'existence d'une zone quiescente dans les racines [zone mise en évidence en premier par des botanistes français ([3])] et n'admettent plus des arguments de même nature lorsqu'il s'agit de points végétatifs caulinaires.

Ce travail a pu être réalisé grâce à l'accueil qui nous a été réservé à l'Institut Pasteur, dans le laboratoire de M. Manigault.

(*) Séance du 20 février 1961.

([1]) E. M. GIFFORD, *Science*, 131, 1960.
([2]) F. A. L. CLOWES : *a. New Phytol.*, 58, 1959; *b. Biol. Rev.*, 34, 1959.
([3]) R. BUVAT et L. GENEVÈS, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1579.

(*Laboratoire de Botanique de l'École Normale Supérieure et Laboratoire de Photographie de l'Institut Pasteur.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur l'existence de paraffines à nombre pair d'atomes de carbone dans la cire liquide de la cuticule des pommes.* Note de M. **Paul Mazliak**, présentée par M. Raoul Combes.

Dans la cire liquide (1) de la cuticule des pommes Calville blanc et Stayman Winesap ont été trouvées, par chromatographie en phase gazeuse, toutes les paraffines normales paires et impaires, comptant de 15 à 29 atomes de carbone dans leur molécule. Le spectre infrarouge du mélange de paraffines ne montre que les bandes d'absorption normales des alkanes.

Il est admis classiquement depuis les travaux de Chibnall et Piper (1934) (2) que les cires végétales et animales ne renferment que des hydrocarbures aliphatiques normaux à nombre impair d'atomes de carbone dans la molécule, se formant uniquement par décarboxylation d'un acide gras saturé pair, synthétisé par condensation de fragments « acétique » (en C_2).

Pourtant, en 1953, Schuette et Hanif Khan (3) ont trouvé les paraffines en C_{24} et C_{32} dans la cire d'*Attalea excelsa* et Schuette, Hanif Khan et Nicksic (4), une paraffine en C_{24} dans l'insaponifiable d'une huile extraite de l'avoine. Par ailleurs, Wanless, King et Ritter (5) ont décelé, en 1954, dans la cire des fleurs de *Pyrethrum* toutes les paraffines paires de C_{24} à C_{36}.

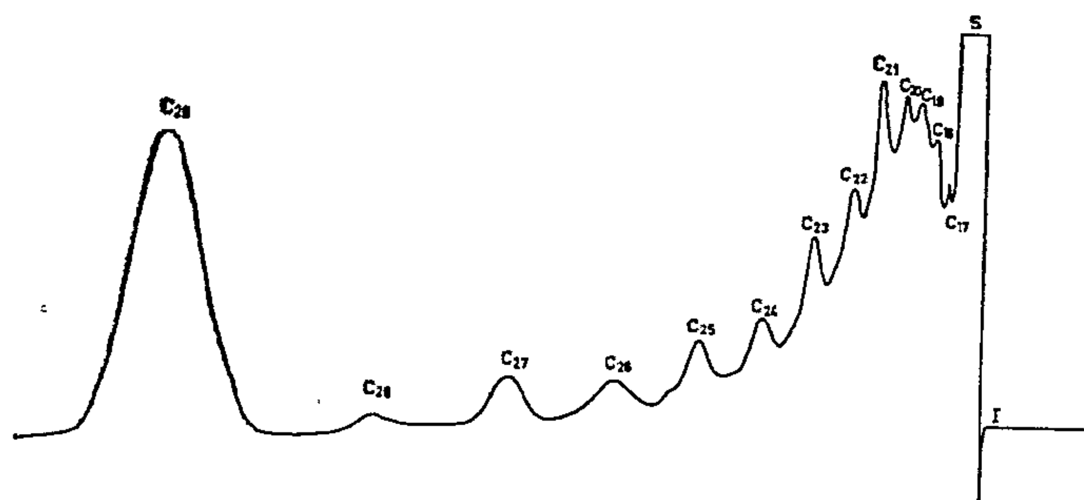


Fig. 1. — Chromatogramme des paraffines de la cire liquide des pommes Calville blanc. I, injection; S, solvant.

Nous avons appliqué la chromatographie en phase gazeuse à l'analyse des hydrocarbures obtenus après chromatographie sur alumine de l'insaponifiable de la cire liquide de la cuticule des pommes de deux variétés : Calville blanc et Stayman Winesap. Notre méthode a été décrite en détail dans une Note précédente (6).

La figure 1 représente un chromatogramme des paraffines de la cire liquide de pommes Calville blanc mûres. Ce chromatogramme a été obtenu à 275° C, sur une colonne de 2 m de long contenant comme phase stationnaire la graisse de silicone 710, le gaz vecteur étant l'hélium. Le débit

du gaz à travers la colonne était de 3 l/h. Treize pics sont visibles sur le chromatogramme; les volumes de rétention V'_R relatifs au docosane, des corps ainsi séparés, permettent d'identifier les hydrocarbures suivants :

Hydrocarbures.	log V'_R mesuré sur le chromatogramme des cires.	log V''_R du témoin pur.
n-heptadécane (C_{17})...........	−0,69	−0,60 (calculé)
n-octadécane (C_{18})............	−0,51	−0,48
n-nonadécane (C_{19})...........	−0,39	−0,36 (calculé)
n-eicosane (C_{20})..............	−0,26	−0,25
n-heneicosane (C_{21})...........	−0,13	−0,13 (calculé)
n-docosane (C_{22}).............	0,00	0,00
n-tricosane (C_{23}).............	0,12	0,11 (calculé)
n-tétracosane (C_{24})...........	0,26	0,23 »
n-pentacosane (C_{25})...........	0,36	0,33 »
n-hexacosane (C_{26})............	0,48	0,45
n-heptacosane (C_{27})...........	0,58	0,57 (calculé)
n-octacosane (C_{28})............	0,70	0,68
n-nonacosane (C_{29})............	0,82	0,80 (calculé)

La figure 2 représente la droite d'étalonnage, log $V'_R = f(n)$, n étant le nombre d'atomes de carbone de la molécule de paraffine.

Nous avons de plus mis en évidence dans les cires des pommes Stayman Winesap, l'existence de deux hydrocarbures supplémentaires : l'hexadécane (C_{16}) et le pentadécane (C_{15}).

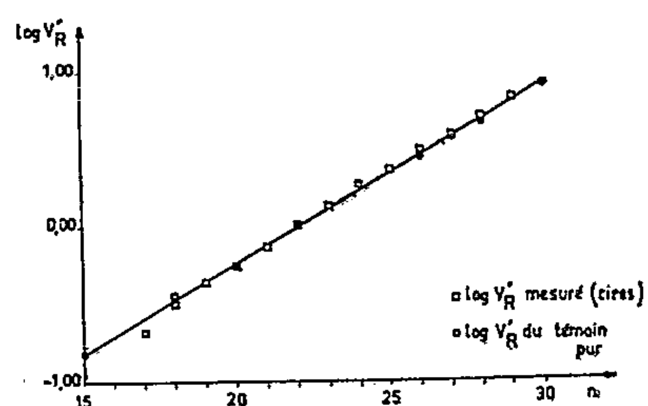


Fig. 2.

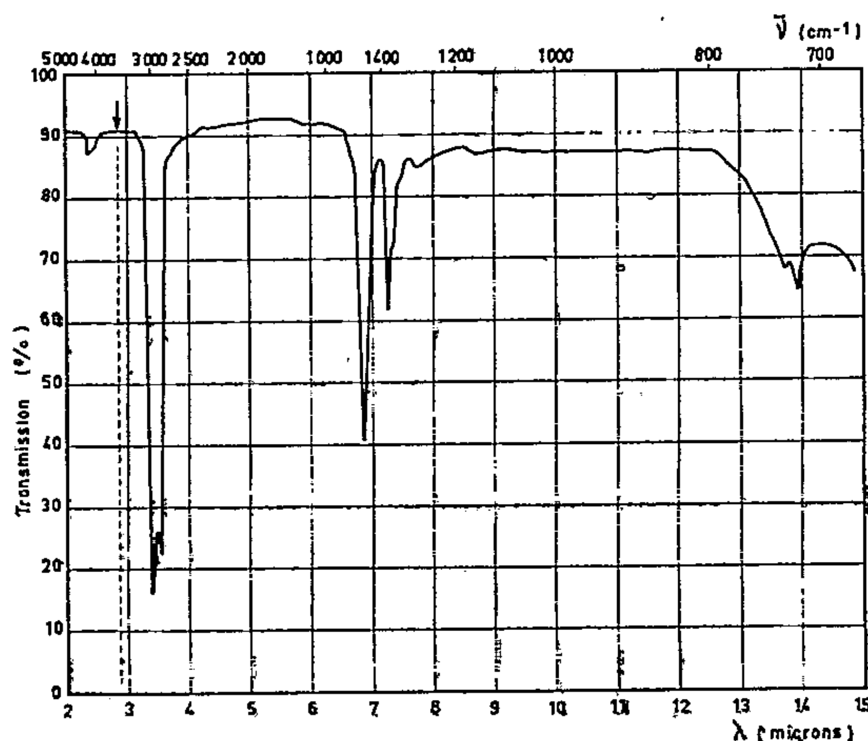


Fig. 3.

Fig. 2. — Droite d'étalonnage du système chromatographique employé. La droite est construite à l'aide de témoins purs dont les V'_R respectifs sont représentés par des ○. Les V'_R mesurés d'après les pics du chromatogramme des cires sont représentés par des □ et permettent l'identification des corps donnant ces pics.

Fig. 3. — Spectre infrarouge des paraffines de la cire liquide des pommes Calville blanc. La bande d'absorption du groupement OH à 3 620 cm^{-1} serait située à l'endroit marqué d'une flèche.

Nous avons vérifié que les pics correspondant aux paraffines paires n'étaient pas dus à d'autres corps élués de la colonne d'alumine en même temps que le mélange d'hydrocarbures. En effet, dans les systèmes hélium-silicone, nous avons constaté, à l'aide de témoins purs, que le V'_R d'un hydrocarbure pair (C_{2n}) était égal au V'_R de l'alcool primaire aliphatique possédant 4 atomes de carbone de moins (C_{2n-4}). Aussi avons-nous examiné les spectres infrarouges de plusieurs mélanges d'hydrocarbures provenant de fruits des deux variétés de pommes. Ces spectres ont été obtenus par Mme Cazes au Laboratoire de Chimie macromoléculaire du C. N. R. S. Un spectre infrarouge des paraffines de la cire liquide des pommes Calville blanc (*fig.* 3) montre uniquement les bandes d'absorption dues aux vibrations des liaisons C—H à 715, 1370, 1460 et 2 900 cm^{-1}. La bande d'absorption caractéristique du groupement —OH, toujours très nettement observable pour les alcools primaires entre 3 610 et 3 636 cm^{-1} est ici complètement absente. Il s'agit donc bien d'un mélange de paraffines, sans alcools.

Ces résultats, de même que ceux cités précédemment, semblent devoir entraîner une certaine révision des idées de Chibnall et Piper. On peut imaginer, pour les paraffines, un métabolisme indépendant de celui des acides gras : les chaînes d'hydrocarbures s'allongeraient, atome de carbone par atome de carbone, grâce à une carboxylation progressive.

On peut aussi, en conservant l'essentiel du schéma de Chibnall, faire dériver par décarboxylation les paraffines paires d'acides gras impairs formés par α-oxydation [Stumpf ([7])].

Pour étudier le métabolisme des cires de pomme et éprouver expérimentalement la valeur de ces différentes hypothèses, nous avons entrepris une série d'expériences avec l'isotope radioactif du carbone ^{14}C.

(1) La « cire liquide » ou « huile » cuticulaire est la fraction de l'extrait éthéropétrolique soluble dans l'acétone à 0° C.

(2) A. C. CHIBNALL et S. H. PIPER, *Biochem. J.*, 28, 1934, p. 2209-2219.

(3) H. A. SCHUETTE et M. HANIF KHAN, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 30, 1953, p. 126-128.

(4) H. A. SCHUETTE, M. HANIF KHAN et S. W. NICKSIC, *J. Biol. Chem.*, 200, 1953, p. 319-324.

(5) G. G. WANLESS, W. H. KING et J. J. RITTER, *Biochem. J.*, 59, 1954, p. 684-690.

(6) P. MAZLIAK, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2393.

(7) P. K. STUMPF et C. BRADBEER, *Ann. Rev. Plant Physiol.*, 10, 1959, p. 197-222.

(*Laboratoire de Biologie végétale, Station du Froid, Bellevue, C. N. R. S.*)

BIOCHIMIE VÉGÉTALE. — *Isolement d'un flavonoside, identifié à l'isoquercitrin, à partir des feuilles de la Capucine* (Tropæolum majus *L.*) *Tropéolacée.* Note (*) de MM. **René-Raymond Paris** et **Pierre Delaveau**, présentée par M. René Souèges.

Des feuilles de la Capucine a été séparé à l'état cristallisé un hétéroside flavonique fournissant par hydrolyse acide du glucose et une génine ayant les caractères du quercétol. Ce flavonoside a été identifié à l'isoquercitrin, assez peu répandu dans le règne végétal et non encore signalé chez les Tropéolacées.

Au cours de recherches sur les plantes à sénevol-glucosides, nous avons constaté, à l'aide de réactions colorées et de la chromatographie sur papier, la présence de pigments flavoniques dans les feuilles de la grande Capucine. Nous avons alors tenté l'extraction des dérivés flavoniques.

Les feuilles, récoltées en automne, sont traitées par la méthode à l'alcool éthylique bouillant [1]. La solution extractive, concentrée sous pression réduite, filtrée, est laissée au réfrigérateur pendant plusieurs semaines. Il se dépose des cristaux gris-verdâtre qu'on sépare et fait recristalliser dans l'alcool éthylique à 45^c. Le rendement en produit brut est d'environ 1,5 °/₀₀.

Le produit purifié fond à 221-223°; son spectre en lumière ultraviolette montre deux maximums à 257 et 360 mμ, séparés par un minimum à 280 mμ (solution au 1/50 000 dans l'alcool éthylique).

Cette substance donne une intense réaction de la cyanidine (coloration rouge cerise) avec l'acide chlorhydrique et le magnésium, il s'agit donc d'un dérivé de flavonol. Elle n'est pas réductrice vis-à-vis de la liqueur de Fehling, mais la solution aqueuse le devient après ébullition avec un acide minéral dilué. L'action de l'acide sulfurique dilué à 5 % permet d'obtenir, à la température du bain-marie bouillant en 3 h une hydrolyse de ce flavonoside. La génine séparée (obtenue dans la proportion de 62 %) offre, après recristallisation, les caractères du quercétol : F 297-299°, spectre ultraviolet présentant deux maximums à 255 et 380 mμ, séparés par un minimum à 285 mμ. Les résultats de l'analyse élémentaire fournissent des valeurs s'accordant avec la formule $C_{15}H_{10}O_7$, calculé %, C 59,51 ; H 3,31 ; trouvé %, C 59,15; H 3,47.

La fraction glucosidique après neutralisation par le carbonate de baryum est étudiée par chromatographie sur papier et se montre constituée uniquement par du glucose (développement en 24 h à 18-20°, sur papier d'Arches 301 avec *n*-butanol-pyridine-eau : 6-4-3; révélation à chaud par le réactif : thymol, 2 g; aniline, 0,4 ml; acide phosphorique, 2 ml; éthanol, 150 ml). De plus l'osazone formée avec le sucre présente bien les caractères de la glucosazone, cristallisation en branches de Genêt, F 228-230°,

insolubilité dans le méthanol et l'acétone diluée au demi; en chromatographie sur papier, le R_f est de 0,53 (méthanol-eau : 6-4).

L'hétéroside isolé apparaît donc être un monoglucoside du quercétol. Sa fluorescence brune en lumière ultraviolette est l'indication que le glucose est fixé en 3 sur le quercétol. Ce glucoside peut, d'après les caractères rapportés plus haut, être identifié à l'isoquercitrin et non au quercimeritrin ni au spiræoside, isomères comportant une liaison glucosidique en 7 ou en 4' respectivement.

Cette identification est encore confirmée par des examens en chromatographie sur papier et en électrophorèse. Celle-ci pratiquée sous 250 V, sur papier d'Arches 302, en 3 h à $20^{o} \pm 1$, montre une migration identique, en solution de borate de sodium à 5/1000, pour la génine et le quercétol d'une part, pour le glucoside et un échantillon d'isoquercitrin témoin d'autre part. La chromatographie sur papier est effectuée à 18-20° sur papier Arches 301 avec les trois solvants : 1, mélange de Partridge (*n*-butanol-acide acétique-eau : 4-1-5); 2, isopentanol-hexane-acide acétique-eau : 3-1-3-3; 3, acide acétique-eau : 15-85.

Les R_f suivants ont été obtenus respectivement pour la génine et le glucoside : solvant 1, 0,76 et 0,59; solvant 2, 0,71 et 0,62; solvant 3, 0,06 et 0,42.

La révélation des taches est faite en lumière ultraviolette et par exposition des papiers aux vapeurs d'ammoniac.

L'isoquercitrin est un hétéroside flavonique beaucoup moins répandu que le rutoside dont il se distingue par une molécule de rhamnose en moins. Il a été signalé chez des espèces appartenant aux familles suivantes : Équisétacées, Filicacées, Polygonacées, Malvacées, Ampélidacées, Légumineuses, Éricacées, Solanacées, Composées. L'un de nous l'a déjà isolé de l'*Acacia cyanophylla* Lindl. (2) et de l'*Holarrhena floribunda* G. Don (3).

Alors que, chez certaines plantes, notamment chez le Tabac, on trouve à la fois rutoside, quercétol et isoquercitrin, ce dernier pouvant être considéré comme une substance intermédiaire, dans nos expériences sur la Capucine, il n'a pas été possible d'observer d'autre flavonoside que l'isoquercitrin.

(*) Séance du 27 février 1961.
(1) R. R. PARIS, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 443.
(2) R. R. PARIS, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 35, 1953, p. 655.
(3) R. R. PARIS et A. FOUCAUD, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2634.

(*Faculté de Pharmacie de Paris, Laboratoire de Matière médicale*).

PHYSIOLOGIE. — *Observations sur le mécanisme de l'inhibition vagale chez l'Escargot.* Note de MM. **Antoine Jullien**, **Jean Ripplinger**, Mlle **Michelle Joly**, M. **Jean Cardot**, présentée par M. Léon Binet.

Il y a deux façons d'envisager le problème de l'inhibition cardiaque :

— ou bien l'activité du cœur est freinée par l'apport, au niveau du centre d'initiation, d'une substance qui empêche la formation des stimulations rythmiques. C'est cette opinion qui prévaut actuellement en Physiologie depuis les travaux de Lœwi et qui constitue l'hypothèse cholinergique. L'acétylcholine, libérée par la stimulation du vague, agit *de l'extérieur* sur la fibre cardiaque, et l'on retrouve le *produit inhibant dans le perfusat*;

— ou bien l'activité du cœur cesse parce que la stimulation du vague en changeant les structures cytoplasmiques, fait perdre au myocarde une substance cardio-stimulante. Suivant cette façon de voir, l'inhibition cardiaque se fait donc de *l'intérieur* de la cellule, et le perfusat du cœur s'enrichit en *substance cardio-stimulante.*

L'exégèse des expériences de O. Lœwi [1] et de celles qui furent effectuées après lui, montre que, d'une façon générale, le liquide vagal recueilli est doué de propriétés biologiques spéciales, nullement compatibles avec celles d'un liquide théoriquement chargé d'un principe inhibiteur. En effet, même les tracés de Lœwi laissent apparaître un effet inotrope positif, parfois chronotrope positif, qui fait suite à une légère diminution initiale de l'amplitude. Cette action diphasique du liquide vagal s'interprète habituellement de la façon suivante : l'effet inotrope positif subséquent est dû au médiateur libéré par les fibres sympathiques excitées en même temps que les fibres inhibitrices.

D'une façon générale, pour que l'action du liquide vagal se développe au maximum, il faut utiliser un cœur témoin « hypodyname », lavé de façon répétée par du Ringer. Ceci paraît assez contradictoire avec le fait que l'inhibition vagale d'origine nerveuse est d'autant plus marquée que le cœur est frais, le lavage répété du cœur avec du liquide de Ringer amenant plus ou moins tôt la levée de l'efficacité du pneumogastrique.

Le cœur isolé de Grenouille, perfusé avec du liquide de Ringer, libère une substance douée des mêmes propriétés biologiques que le liquide vagal [O. Lœwi et E. Navratil [2]] en quantités d'autant plus importantes que la perfusion se prolonge. Dans ces conditions, l'apparition de cette substance apparaît paradoxalement liée, non à l'inhibition du cœur, mais à son activité. Le cœur, débarrassé du perfusat, devient « hypodyname ».

Enfin, les perfusats de cœur dont le X est stimulé faradiquement, ne deviennent pas actifs sur le muscle dorsal de Sangsue ésériné, test pourtant très sensible à l'acétylcholine.

La seconde éventualité semble réunir le maximum d'arguments.

L'activité rythmique initiale (= rythme primaire du cœur), chez l'Escargot (comme chez la Grenouille d'ailleurs) semble lié à la présence d'une substance cardio-stimulante. Le départ de celle-ci est suivi de l'arrêt du cœur puis de la réapparition d'une activité lente, pendulaire, qui persiste plusieurs heures ([3]).

Parmi les facteurs qui favorisent le départ de cette substance, la faradisation du nerf cardiaque est le plus rapide et le plus efficace. La perfusion prolongée du cœur au moyen d'une solution physiologique type Ringer vient ensuite. Il est à noter que la présence de teneurs relativement fortes en potassium accroît les pertes du cœur en substance cardio-stimulante ([4]).

L'inhibition vagale disparaît après un tel traitement.

Sur le cœur épuisé, en automatisme secondaire, l'application de la substance cardio-stimulante n'est efficace et ne produit le rétablissement du rythme primaire, que si le calcium est présent dans la solution et de préférence à forte dose. Le calcium à lui seul est inefficace.

La stimulation des nerfs cardio-inhibiteurs redevient efficace.

Le produit isolé semble identique, par ses propriétés biologiques cardio-stimulantes, aux hormones cardiaques de L. Haberlandt ([5]) et aux « substances actives » de J. Demoor ([6]).

Aussi, vient-il immédiatement à l'esprit l'idée suivante :

L'inhibition, en favorisant le départ de la substance cardio-stimulante, produit l'arrêt du cœur. Celui-ci s'arrête donc non pas à la suite de la libération d'une substance modératrice par le nerf, mais bien parce que le cœur perd un facteur excitateur. L'échappement à l'action vagale correspondrait, sensiblement, à l'apparition du rythme secondaire.

Si le calcium favorise la fixation de cette substance sur le substrat cellulaire, une forte teneur en potassium par contre en favorise le départ.

Que le potassium soit mobilisé au cours de la stimulation vagale, cela est indubitable, et la quantité mise en jeu implique nécessairement qu'il provienne de la cellule. Aussi la libération de ce potassium cellulaire pourrait-elle rendre compte du départ de la substance cardio-stimulante, et serait, en dernière analyse, responsable de l'inhibition. De fait, la perfusion prolongée du cœur par une solution Na/Ca = 5 par exemple, en entraînant la disparition du potassium cellulaire, enlève au vague toutes ses propriétés. Par contre, l'addition temporaire de faibles quantités de potassium, à la solution de perfusion, restitue au nerf son activité initiale pour un certain temps, après retour à la solution Na/Ca = 5.

La libération du potassium cellulaire cardiaque observée au cours de la stimulation vagale s'apparente à celle qu'on observe au cours de l'état d'excitation au niveau des différents tissus et provient, selon toute vraisemblance, des structures cytoplasmiques qui sont remaniées par les influx apportés par le vague.

En somme, l'inhibition observée au niveau du cœur ne représente qu'une conséquence du développement, au sein du myocarde, d'un état d'excitation que D. Nassonov, J. Segal, suivis par G. Ungar (7) considèrent comme un état de « paranécrose », consécutif à l'activation des protéinases endocellulaires.

Si cette interprétation de l'inhibition cardiaque demande encore des vérifications histologiques, par contre nous ne sommes pas du tout d'accord avec les conclusions de certains auteurs qui veulent voir dans ces diffusats de cœur ou ces liquides vagaux, un mélange d'acétylcholine et de 5-hydroxytryptamine, produits qui semblent devoir être exclus de cette question, tant par leur action pharmacodynamique propre sur le cœur, que par l'impossibilité de leur mise en évidence, soit par le muscle de Sangsue (pour l'acétylcholine), soit par chromatographie pour la 5-HT (5-hydroxytryptamine).

(1) O. Lœwi, *Pflugers Arch. ges. Physiol.*, 191, 1921, p. 239; 204, 1924, p. 361; 204, 1924, p. 629.
(2) O. Lœwi et E. Navratil, *Pflugers Arch. ges. Physiol.*, 206, 1924, p. 135.
(3) A. Jullien, J. Ripplinger et M. Joly, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 911.
(4) A. Jullien, J. Ripplinger et M. Joly, *J. Physiol.*, 47, 1955, p. 200.
(5) L. Haberlandt, *Klin. Wschr.*, 1924, p. 1630.
(6) J. Demoor, *Arch. intern. Physiol.*, 23, 1924, p. 1.
(7) G. Ungar, *J. Physiol.*, 49, 1957, p. 1235-1277.

(Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences, Besançon.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Perméabilité capillaire et décidualisation utérine.* Note de M. **Alexandre Psychoyos**, présentée par M. Robert Courrier.

L'emploi d'une protéine marquée s'avère capable de donner une appréciation quantitative de l'augmentation de la perméabilité capillaire précédant la décidualisation endométriale.

Le premier signe décelable annonçant la réaction déciduale, dans une région donnée de l'endomètre, est l'augmentation de la perméabilité capillaire. Par l'injection intraveineuse d'un colorant macromoléculaire chez la Ratte, on peut rendre macroscopiquement visible cette augmentation, aussi bien au cours de la décidualisation « spontanée » qu'au cours de l'ovoimplantation ([1]), ([2]). Ce test, bien qu'il fournisse des indications précises sur le mécanisme de la décidualisation, ne permet pas de comparaisons quantitatives. C'est pour cela que nous avons jugé utile d'étudier ce même phénomène par l'emploi d'une sérum-albumine marquée avec ^{131}I.

Dans une première série d'expériences, la concentration de la protéine marquée dans le sang et sa fixation dans l'utérus du Rat ont été suivies en fonction du temps écoulé entre l'injection et l'autopsie.

Des rattes Wistar ont été choisies au moment du proestrus. On leur injecte par la saphène 0,5 ml pour 100 g de poids corporel de NaCl 0,9 %, contenant 2,5 μC d'une sérum-albumine humaide marquée avec ^{131}I, d'activité spécifique de 15-20 μC (par mg). On sacrifie les animaux de 15 mn à 2 h 30 mn plus tard par décapitation, et l'on recueille du sang. La radioactivité du plasma et des hématies, ainsi que celle des utérus prélevés, est alors mesurée par scintillation (*voir* tableau). Pour la suite de nos expériences nous avons choisi comme temps de sacrifice, 30 mn après l'injection.

Temps du sacrifice (mn).	^{131}I de plasma par gramme de ^{131}I injecté.	Rapport $\frac{^{131}\text{I hématies}}{^{131}\text{I plasma}}$.	^{131}I par gramme d'utérus % de ^{131}I injecté (Ru).	$\frac{^{131}\text{I de l'utérus}}{^{131}\text{I du plasma}}$.
15	10,95	0,04	0,28	0,025
30	8,62	0,05	0,32	0,037
60	7	0,04	0,38	0,054
120	6,06	0,05	0,61	0,10
150	6,08	0.95	0,66	0,10

1. *Fixation de la sérum-albumine marquée avec ^{131}I dans l'utérus des rattes en différents états homonaux.* — *a.* Des rattes, castrées depuis 10 jours, reçoivent 5 mg de progestérone par jour. Le 8e jour après le début du traitement, on leur injecte, par voie intraveineuse, 2,5 μC de sérum-albumine par 100 g de poids corporel et on les sacrifie 30 mn plus tard par décapitation. La radioactivité retrouvée dans l'utérus (Ru), exprimée par gramme de tissu pour 100 de la radioactivité injectée, a été de 0,15.

b. Des rattes castrées et traitées comme les précédentes reçoivent en plus 1 μg d'œstradiol, en une seule fois, 6, 18 ou 30 h avant le sacrifice. Les Ru trouvées respectivement ont été de 0,33, 0,23 et 0,18.

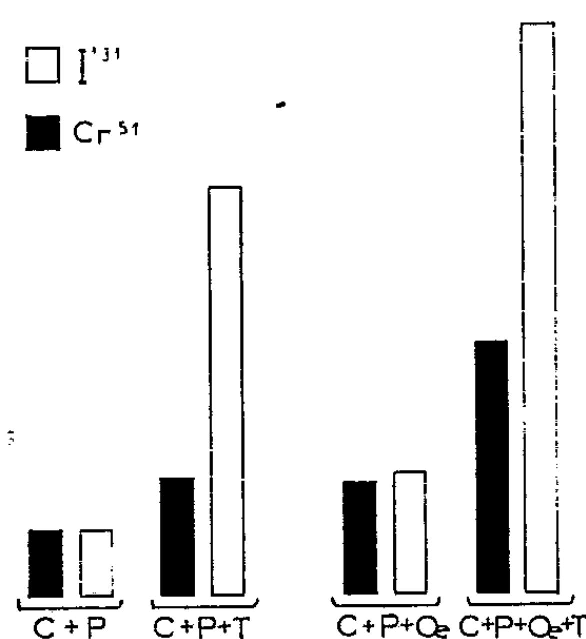
c. Des rattes, rendues pseudogestantes par excitation mécanique du col utérin, ont été sacrifiées le 5e jour du début du diœstrus. Leur Ru moyenne était de 0,32.

2. *Fixation de la sérum-albumine marquée dans l'utérus des rattes soumises à diverses conditions expérimentales.* — *a. Action du traumatisme.* — Des rattes castrées reçoivent 5 mg de progestérone par jour. Le 8e jour de ce traitement, on traumatise l'endomètre de la corne gauche à l'aide d'un crochet. Certains de ces animaux sont sacrifiés 3 h après le traumatisme et d'autres 6 h après. La Ru a été respectivement de 0,43 et de 0, 84 pour les cornes traumatisées, et de 0,16 et 0,18 pour les cornes intactes.

b. Action de l'injection « systémique » de Pyrathiazine. — La pyrathiazine, injectée par voie générale chez la Ratte à un moment précis de la pseudogestation ([3]), ou chez l'animal castré et traité convenablement, provoque la décidualisation « spontanée » de l'endomètre ([1]). Elle reste sans effet chez l'animal castré, traité avec la progestérone seule ([4]). Des rattes castrées et traitées de 5 mg de progestérone par jour, reçoivent le 8e jour de ce traitement 10 mg/100 g de pyrathiazine par voie intrapéritonéale. Une partie de ces animaux est sacrifiée 12 h après l'injection, et l'autre 24 h après. La Ru a été respectivement de 0,15 et 0,26. Des rattes castrées et traitées comme les précédentes reçoivent, 16 h avant l'injection de pyrathiazine, 1 μg d'œstradiol. Les animaux sont sacrifiés 24 h après l'injection de pyrathiazine. Sur huit animaux, cinq présentent une Ru moyenne de 0,91 et les trois autres une Ru de 0,25. Des rattes pseudogestantes reçoivent le matin du 4e jour du diœstrus, 10 mg/100 g de pyrathiazine. Les animaux sont sacrifiés 24 h plus tard. Sur sept animaux, six donnent une Ru de $0{,}99 \pm 0{,}08$. Un animal fait exception avec 0,22.

c. Action de l'application in situ *de certains inhibiteurs de la réaction déciduale.* — La pyrathiazine, par application locale, inhibe la réaction déciduale. Il en est ainsi pour le 3 300 R.P., dérivé de la phénothiazine, privé de toute action antihistaminique ([1]). Des rattes en pseudogestation reçoivent le 4e jour du diœstrus l'injection par voie intrapéritonéale de pyrathiazine. Cette injection se fait 1 h après l'instillation dans la lumière de la corne utérine gauche, soit de 0,5 mg de la même substance, soit de 0,5 mg de 3 300 R.P. dans 1/10e de millilitre de NaCl 0,9 %. Tous les animaux sont sacrifiés 24 h après l'injection « systémique » de pyrathiazine. Une partie de ces animaux, 3 sur 12, présentent une Ru moyenne de 0,29 sans variations notables dans les deux cornes. Pour les autres animaux, les résultats sont plus ou moins homogènes, indépendamment de la nature de la substance instillée. La Ru moyenne des cornes traitées est de 0,35, celle des cornes intactes est de 0,98.

Par l'examen des résultats obtenus, on constate dans l'utérus une forte augmentation de la radioactivité dans tous les cas qui aboutiront à une décidualisation endométriale. Est-elle le reflet d'une augmentation de la perméabilité capillaire — que nous considérons comme la condition-clé du mécanisme de la réaction déciduale — ou est-elle uniquement due à l'augmentation, dans ces conditions, de l'espace sanguin de l'utérus?



C, ♀ castrées; P, 5 mg progestérone par jour; Oe, 1 μg œstradiol 24 h avant le sacrifice; T, traumatisme de l'endomètre 6 h avant le sacrifice.

Dans une dernière série d'expériences, nous avons associé à l'injection de la sérum-albumine une suspension des hématies de Rat marquées au ^{51}Cr. La figure représente les résultats obtenus. Les différentes valeurs sont ici exprimées avec, comme unité de base, la radioactivité due à ^{51}Cr ou à ^{131}I de l'utérus entier des rattes castrées depuis 10 jours et traitées avec 5 mg de progestérone. En prenant la radioactivité due au ^{51}Cr comme index de l'espace sanguin, on voit que celui-ci augmente dans l'utérus après adjonction d'œstrogène. Mais, dans ce cas, la radioactivité due à ^{131}I reste proportionnelle. Il n'en est pas de même après application locale du stimulus, où la protéine marquée présente des taux largement supérieurs à ceux dus au volume déjà augmenté du sang. Cette partie suppléante doit correspondre aux molécules qui ont traversé la barrière capillaire rendue, sous l'action du traumatisme, fort perméable.

(1) A. Psychoyos, *C. R. Soc. Biol.*, 154, 1960, p. 1384.
(2) A. Psychoyos, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 3073.
(3) M. C. Shelesnyak et P. F. Kraicer, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2126.
(4) R. Courrier et A. Psychoyos, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2486.

(*Laboratoire de Morphologie expérimentale et Endocrinologie, Collège de France.*)

BIOLOGIE. — *La glande androgène de deux Isopodes :* Paragnathia formica *et* Meinertia œstroides. Note (*) de Mlle **Josette Bonnenfant**, transmise par M. Louis Fage.

Durant un séjour dans les stations zoologiques d'Arcachon et de Banyuls-sur-Mer, au cours de l'été 1960, j'ai pu disposer de nombreux exemplaires de *Paragnathia formica* et de *Meinertia œstroides*. Il était intéressant d'entreprendre l'étude de leur glande androgène pour les raisons suivantes :

— Grande variabilité de la localisation du tissu androgène chez les Isopodes, décrite par Balesdent-Marquet ([1]) et Legrand ([2]); on trouve la glande androgène à différents niveaux le long du tractus génital du septième segment thoracique jusqu'aux filaments suspenseurs des utricules testiculaires :

— Dimorphisme sexuel intense des *Gnathiidea*; de plus, ce sont des Isopodes primitifs et leur gonade est constituée dans les deux sexes par un simple tube comme chez les Amphipodes;

— Hermaphrodisme protandrique de *Meinertia œstroides* qui se retrouve dans toute la famille des *Cymothoidæ* et n'est pas un cas isolé comme chez les Décapodes Natantia : *Lysmata* ou *Pandalus*.

Glande androgène de Paragnathia formica. — Chez cette espèce le dimorphisme sexuel est très important et porte sur une longue paire de mandibules forcipiformes. Comme chez tous les Isopodes terrestres, les canaux déférents s'ouvrent à l'extrémité d'une seule apophyse génitale. L'examen de l'appareil génital a montré l'existence d'un amas cellulaire, de forme allongée, accolé à chacun des canaux déférents, au niveau du septième segment thoracique et remontant jusqu'à la vésicule séminale (*fig.* 1). Il longe le canal déférent sur 200 μ, son diamètre variant de 15 à 25 μ. Cet amas est constitué par un cordon cellulaire contourné, emballé dans une membrane conjonctive. Il ne communique pas anatomiquement avec le canal déférent. Les noyaux, dont le diamètre varie de 4 à 6 μ, sont assez périphériques. Ils sont arrondis, très riches en chromatine et à nucléole bien visible. Cet amas, qui a la position et la structure de la glande androgène des Amphipodes ([3]), est vraisemblablement le tissu sécréteur d'hormone mâle. *Paragnathia formica*, par la constitution de sa gonade et la position de sa glande androgène se rapproche des Amphipodes. Jusqu'à présent, chez les autres Isopodes, seul le genre *Trichoniscus* possède une glande androgène localisée dans le septième segment thoracique.

Glande androgène de Meinertia œstroides. — Chez cette espèce, parasite externe des poissons, les jeunes individus fonctionnent comme mâle.

Durant la phase mâle, un amas cellulaire est nettement visible le long de la face dorsale de chacun des canaux déférents (*fig.* 2). Il se situe presque entièrement dans le sixième segment thoracique mais se prolonge par un cordon plus ou moins continu dans le cinquième segment jusqu'en arrière de l'oviducte; un petit groupe de cellules est aussi visible au niveau du septième segment. L'anatomie microscopique rappelle aussi celle de la glande androgène d'*Orchestia gammarella*. Les cordons cellulaires qui constituent l'amas sont étroitement repliés sur eux-mêmes, ce qui lui

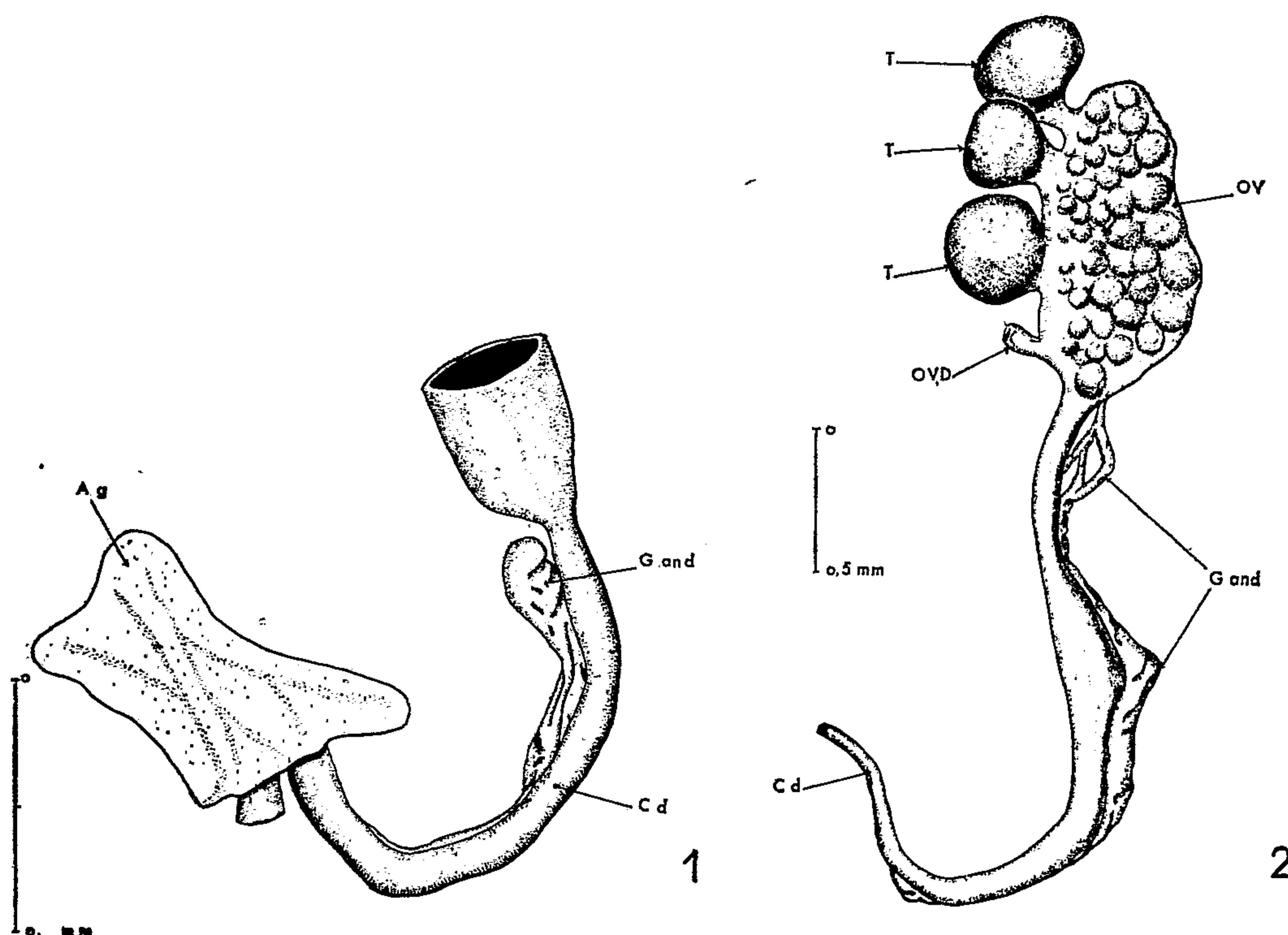


Fig. 1. Fig. 2.

Glande androgène. 1, *Paragnathia formica*. 2, *Meinertia œstroides*. A. g., apophyse génitale; C. d., canal déférent; G. and., glande androgène; OV, partie ovarienne; OVD, oviducte; T, utricule testiculaire.

donne un aspect plus massif que celui décrit chez *Paragnathia formica*. La disposition des noyaux dans le cordon est la même, mais le diamètre est sensiblement plus grand, il varie de 7 à 9 μ.

Au moment de l'inversion du sexe, l'aspect microscopique de l'amas cellulaire change. Chez un individu intermédiaire, sans apophyse génitale et possédant déjà des ovocytes en grande vitellogenèse, il devient moins compact et se creuse de lacunes remplies de sang. Quelques régions présentent des noyaux en pycnose. La dégénérescence atteint en premier lieu la portion accolée au canal déférent. Celui-ci dégénère à son tour lorsque l'animal a acquis les caractères femelles. Les signes de la dégénérescence

de l'amas cellulaire sont alors plus nets, il est affecté en bloc : tous les noyaux deviennent pycnotiques et le cytoplasme disparaît. Par endroit, seules les travées conjonctives subsistent et un important tissu adipeux se développe à la place. La taille de l'appendix masculin diminue de même en plusieurs mues jusqu'à sa disparition totale lors de l'inversion sexuelle; elle est liée au volume de l'amas cellulaire. Ces observations rappellent celles faites chez *Lysmata seticaudata* (4) et permettent d'identifier l'amas cellulaire à la glande androgène. L'inversion sexuelle est liée à la disparition de cette glande. Des expériences de greffe seront nécessaires pour étudier plus précisément le problème du déterminisme de cette disparition.

En conclusion, *Paragnathia formica*, qui par son appareil génital et sa glande androgène est proche d'*Orchestia gammarella*, fait la transition entre les Amphipodes et les Isopodes. En effet, les Amphipodes sont caractérisés par des gonades tubulaires dans les deux sexes et une glande androgène localisée strictement dans le septième segment thoracique; en revanche les Isopodes ont un appareil génital mâle avec trois diverticules testiculaires et leur glande androgène a une position variable le long du tractus génital. Quant à *Meinertia œstroides*, elle possède bien tous les caractères des Isopodes, de plus sa glande androgène remonte le long du canal déférent. La dégénérescence de la glande androgène, au moment de l'inversion sexuelle, n'avait pas encore été décrite dans ce groupe, elle confirme ce qui a déjà été étudié chez *Lysmata seticaudata* (4) et *Pandalus borealis* (5). De plus si l'on se rapporte à l'interprétation de l'hermaphrodisme chez les Décapodes (6), il faudrait admettre la disparition totale des femelles dans tout l'ensemble des Cymothoadiens (sous-ordre des *Flabellifera*).

(*) Séance du 27 février 1961.

(1) M.-L. BALESDENT-MARQUET, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 534.
(2) J.-J. LEGRAND, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 764.
(3) H. CHARNIAUX-COTTON, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 780.
(4) H. CHARNIAUX-COTTON, *Comptes rendus*, 248, 1958, p. 2814.
(5) D. B. CARLISLE, *J. Mar. Biol. Ass. U. K.*, 38, 1960, p. 381.
(6) H. CHARNIAUX-COTTON, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1580.

(*Laboratoire de Génétique évolutive et de Biométrie du C. N. R. S.,*
Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.)

BIOPHYSIQUE THÉORIQUE. — *Potentiel d'oxydoréduction et structure électronique du complexe de transfert de charge.* Note (*) de Mme **Andrée Goudot**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans la catalyse enzymatique des polyphénoloxydases cupriques on trouve deux exemples types de complexes de transfert de charge où un cation cuprique peut agir sur une molécule O_2, soit comme oxydant, soit comme réducteur. Ce sont les atomes de coordination des diphénols qui règlent le sens de la réaction.

Quand un cation métallique a un potentiel d'oxydoréduction tel que $M^{n+} = M^{(n+1)+} + e^- < 0$, il tend à revenir dans son état de valence le plus bas en captant un électron. A l'état hydraté ce cation est oxydant. Dans la formation d'un complexe : 1° s'il est lié à des molécules dont les atomes de coordination sont fortement électronégatifs, le potentiel d'oxydoréduction va diminuer, rendant ce complexe plus oxydant que le cation libre. Il peut alors capter plus facilement un électron pour stabiliser le cation métallique dans son état de valence le plus bas; 2° s'il est lié à des molécules dont les atomes de coordination sont faiblement électronégatifs (fortement donneurs), le potentiel d'oxydoréduction du complexe va augmenter par rapport à celui du cation libre. En étant moins négatif il est moins oxydant. Il se peut même que l'équilibre se trouve inversé et que le potentiel d'oxydoréduction du complexe soit devenu suffisamment positif pour être réducteur. Le cation métallique peut alors être stabilisé dans un état de valence plus élevé.

Dans les catalyses de substrats par O_2 à l'aide des polyphénoloxydases cupriques on trouve ces deux cas extrêmes.

Le potentiel d'oxydoréduction standard pour $Cu^+ = Cu^{2+} + e^-$ est $E_0 = -0{,}153$ eV, Cu^{2+} ne possède que 9 électrons $3d$ au lieu de 10. Il a donc l'orbite $3d_{x^2-y^2}$ non saturée, car elle est occupée par un seul électron.

Dans le complexe de transfert de charge on peut considérer que le cation divalent est lié à l'enzyme par deux liaisons et qu'en présence de substrat il se forme un complexe saturé d'hybridation 4 à l'aide de deux liaisons hybrides disponibles.

Les deux types de polyphénoloxydases cupriques considérés sont : l'o-polyphénoloxydase et la p-polyphénoloxydase (1) qui diffèrent par leurs atomes de coordination avec Cu^{2+}.

1. *L'o-polyphénolynase.* — Extrait de la pomme de terre, il catalyse l'oxydation par l'oxygène moléculaire des o-diphénols et triphénols conduisant à des dérivés quinoniques (*fig.* 1) :

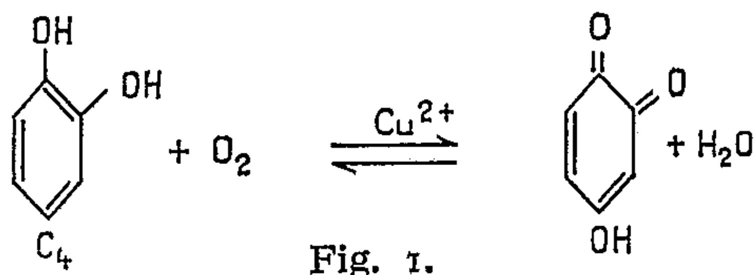


Fig. 1.

Le Cu^{2+} se trouve lié par deux liaisons à l'enzyme et se lie au pyrocatéchol par les atomes O des groupements phénols. Ces atomes étant fortement électronégatifs, on se trouve dans le premier cas envisagé. C'est-à-dire que le potentiel d'oxydoréduction du complexe formé doit diminuer en le rendant plus oxydant que le cation libre. Or le complexe formé est d'hybridation $4s\,4p^3$, où les orbites de liaisons libres pour recevoir une paire d'électrons sont ainsi saturées. En présence de O_2 le cation central pour se lier à cette molécule ne peut que recevoir un électron de liaison dans l'orbite $3d_{x^2-y^2}$ qui n'est pas saturée car elle ne contient qu'un électron $3d$. Cette orbite interne contient alors une paire d'électrons de liaison dont un appartient au cation et l'autre provient de O_2. Le complexe devient transitoirement un complexe cuivreux $3d\,4\,s\,4\,p^3$.

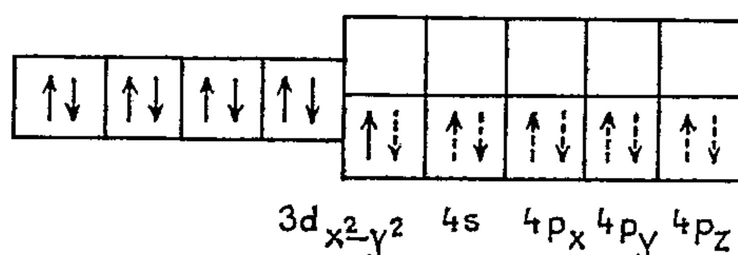


Fig. 2.

Le cation central est transitoirement stabilisé dans l'état de valence le plus bas Cu^+. Alors que les deux atomes O, avec une charge positive, se repoussent :



$$Cu^{2+} + O_2 \rightleftharpoons Cu^+ + O^+ + O.$$

Le calcul des charges, dans le complexe stabilisé à l'état cupreux, montre que le sommet en position 4 a une charge négative plus élevée que dans le complexe cuprique. Elle est alors de —0,73. On comprend que l'atome O non lié au cation central et dissocié de O_2, vienne se fixer à ce sommet. L'électron « donné » dans 3 $d_{x^2-y^2}$ peut résoner selon les liaisons + X et — X selon lesquelles doivent se trouver les groupements de liaison du diphénol. Il peut alors se produire la réaction représentée sur la figure 1.

2. *La p-polyphénoloxydase.* — Elle réalise l'oxydation de la *p*-phényldiamine en présence de O_2. Nous examinons l'enzyme cuprique dans la réaction (*fig.* 3).

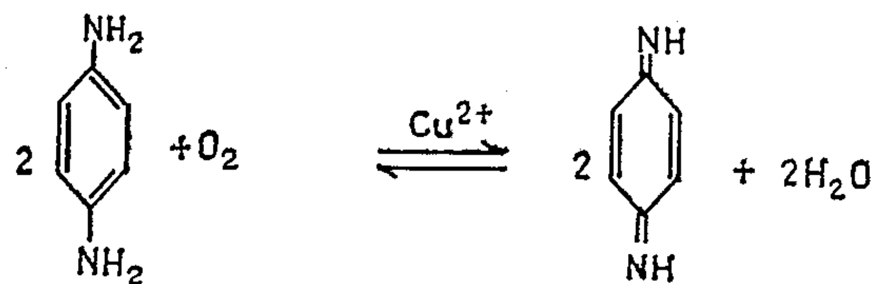


Fig. 3.

Les atomes N de liaison appartiennent à des groupements amino donneurs. On se trouve donc dans le second cas où le potentiel rédox du complexe va augmenter par rapport à celui du cation hydraté. Il est donc sûrement

moins oxydant et l'étude de la formation du complexe d'hybridation va nous montrer qu'il est même devenu réducteur.

Avec des atomes de liaison appartenant à des groupements faiblement électronégatifs il se forme un complexe cuprique par orbite interne $3d\ 4s\ 4p^2$. Pour libérer la dernière orbite $3d$, le 9e électron qui l'occupait, va être promu sur une orbite antiliante.

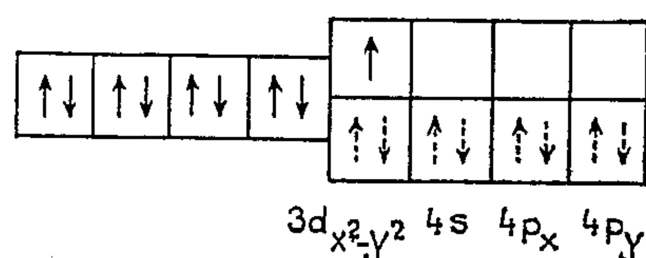


Fig. 4.

La molécule O_2 peut utiliser l'orbite externe $4p_z$ pour une liaison faible avec le cation métallique. De plus, la molécule O_2 peut capter le 9e électron $3d$, on a un ion O_2^-. Le complexe est donc bien réducteur et le cation central se trouve stabilisé transitoirement à l'état inhabituel Cu^{3+} :



$$Cu^{2+} + O_2 \rightleftharpoons Cu^{3+} + O_2^-.$$

Les atomes de liaison du *p*-phényldiamine étant positifs il peut se produire la réaction donnée sur la figure 3.

Remarque. — Le mécanisme d'action de l'*o*-polyphénolynase est à rapprocher de celui du cytochrome oxydase (2) : un électron de O_2 est donné dans une orbite $3d_{x^2-y^2}$ pour le premier et dans l'orbite $3d_{z^2}$ pour le second.

Le potentiel rédox du cytochrome est d'environ —0,26 eV et celui de $Fe^{2+} = Fe^{3+} + e^-$ correspond à $E_0 = -0{,}771$ eV. Il est donc moins oxydant mais il l'est suffisamment pour ramener le cation central transitoirement à l'état ferreux.

(*) Séance du 27 février 1961.

(1) J. Roche, *Le rôle des métaux dans la structure et l'activité des enzymes*, Hermann et Cie, Paris, 1946.

(2) A. Goudot, *Cahiers de Physique*, octobre 1961; *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1194.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Caractérisation des nucléoprotéines et des acides nucléiques après électrophorèse et immuno-électrophorèse en gélose.* Note de MM. **José Uriel** et **Efstratios Avrameas**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Deux techniques sont décrites pour la caractérisation des polynucléotides en gélose : une technique de coloration générale par la pyronine et une technique spécifique de caractérisation des acides désoxyribonucléiques par la réaction Feulgen-formazan.

Nous décrivons ci-dessous des techniques de caractérisation des acides nucléiques libres (ADN et ARN) ou des nucléoprotéines (NP) après leur séparation électrophorétique ou immuno-électrophorétique en gélose. Ces techniques s'appliquent également à la caractérisation colorimétrique de ces substances sur des précipités spécifiques obtenus par la méthode de double diffusion en gélose (méthode d'Ouchterlony) ([3]).

Électrophorèse en gélose ([2]). — Une fois la séparation électrophorétique des échantillons en étude terminée, les plaques sont fixées pendant 3 à 6 h dans une solution d'alcool à 50 % contenant 2 % d'acide acétique. Elles sont séchées à l'étuve à 37° C ([4]).

Immuno-électrophorèse ([2]) et double diffusion en gélose ([3]). — Après développement des lignes de précipitation, les plaques sont lavées et séchées sous papier filtre ([4]).

Coloration par la pyronine Y. — Nous avons adapté, en gélose, le procédé de détection des polynucléotides tissulaires introduit en Histochimie par Brachet ([1]).

Réactif :

Solution aqueuse à 2 % de pyronine Y (*).........	10 ml
Acétate de sodium 0,2 M........................	45 »
Acide acétique 0,2 M..........................	45 »

(*) Les préparations commerciales de pyronine Y contiennent des impuretés pouvant être éliminées par extractions répétées d'une solution aqueuse concentrée de pyronine avec du chloroforme. Les impuretés sont solubles dans le solvant organique.

Mode opératoire. — Plonger les plaques de gélose dans le réactif de pyronine pendant 30 à 60 mn. Laver ensuite dans une solution tampon d'acétate de sodium-acide acétique (acétate de sodium 0,4 M et acide acétique 0,4 M mélangés à parties égales). Prolonger le lavage jusqu'à décoloration du fond de gélose. Déshydrater enfin les plaques par chauffage pendant quelques minutes, dans une étuve à 80-90° C. Les structures contenant des polynucléotides apparaissent colorées en rouge. La limite de sensibilité de la coloration, dans nos conditions de travail, se situe

aux environs de 5 μg d'ADN ou d'ARN par prise d'essai. La pyronine est un colorant général des polynucléotides. Il est, cependant, possible de distinguer par une méthode indirecte les ADN des ARN d'un mélange ([1]). Pour cela, et avant l'essai électrophorétique, on traite l'échantillon étudié par une préparation purifiée de ribonucléase. La dépolymérisation des acides ribonucléiques qui s'ensuit fait disparaître leur affinité envers la pyronine. Seuls, dans ces conditions, les acides désoxyribonucléiques sont susceptibles d'être colorés.

Caractérisation des acides désoxyribonucléiques par la réaction de Feulgen-formazan. — L'hydrolyse des polynucléotides par l'acide HCl 1 M à 60° C dans le but de libérer les aldéhydes des désoxypentoses présents dans certains acides nucléiques a été introduit par Feulgen et utilisée depuis largement dans les méthodes de caractérisation des acides désoxyribonucléiques.

Nous avons combiné l'hydrolyse selon Feulgen avec un procédé de caractérisation d'aldéhydes dans des constituants soumis à l'électrophorèse en gélose ([6]). Ce procédé est basé sur l'obtention d'un dérivé formazylé des aldéhyde-aryl-hydrazones correspondantes.

Réactifs :

1. Acide HCl 1 M;

2. Chlorhydrate de phénylhydrazine : solution 0,05 % dans un tampon acétate de sodium-acide acétique à pH 4 (acétate de sodium 2 M et acide acétique 8 M, mélangés à parties égales);

3. Orthodianisidine tétrazotée (Diazo bleu B), solution 0,1 % dans l'acétate de sodium 1 M;

4. Acétate de cuivre : solution saturée dans l'acétate de sodium 1 M.

Les réactifs 3 et 4 doivent être préparés immédiatement avant leur emploi.

Mode opératoire. — Après dessiccation, traiter les plaques de la façon suivante :

a. Dans le réactif 1 (chauffé à 45-50° et maintenu à cette température)	15 mn
b. Dans le réactif 2 (chauffage à 60-80° C et maintenu à cette température)	5 »
c. Lavage à l'eau courante	10 »
d. Dans le réactif 3	5 »
e. Lavage à l'eau courante	10 »
f. Dans le réactif 4	5 »
g. Lavage à l'eau courante	5 »

Une coloration bleu violet montre la présence d'acides désoxyribonucléiques. La limite de sensibilité de la réaction se situe aux environs de 10 μg d'acide ribonucléique par prise d'essai.

Nous avons examiné, par ces procédés, des échantillons d'extraits tissulaires et microbiens soumis à l'électrophorèse ou à l'immuno-électrophorèse

en gélose. La spécificité de ces techniques vis-à-vis des polynucléotides a pu être ainsi vérifiée.

Après électrophorèse simple en gélose, la distinction entre nucléoprotéines et acides nucléiques libres peut être établie en faisant, parallèlement aux techniques rapportées ci-dessus, une coloration générale des protéines [5] par le noir amide. Les acides nucléiques libres ne prennent pas les colorants des protéines. L'enregistrement photométrique des bandes colorées séparément par ces trois procédés (pyronine Y, Feulgen-formazan et noir amide) permet de distinguer, dans un mélange, le nombre de fractions à caractère nucléotidique, leur nature et leur mobilité électrophorétique.

(1) J. Brachet, *Comptes rendus*, 133, 1940, p. 88.
(2) P. Grabar et C. A. Williams Jr., *Biochim. Biophys. Acta*, 10, 1953, p. 193.
(3) O. Ouchterlony, *Acta Pathol. Microbiol. Scand.*, 25, 1948, p. 186.
(4) J. Uriel et J. J. Scheidegger, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 37, 1955, p. 165.
(5) J. Uriel et P. Grabar, *Ann. Inst. Pasteur*, 90, 1956, p. 427.
(6) J. Uriel et P. Grabar, *Analytical Biochem.*, 1, 1961.

(*Service de Chimie microbienne, Institut Pasteur, Paris.*)

IMMUNOLOGIE — *Méthode expérimentale d'extrapolation susceptible de rendre, en double diffusion, l'immunochimie quantitative.* Note de Mmes **Marie Kaminski** et **Anne-Marie Meffroy-Biget**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Notre nouvelle méthode d'extrapolation permet d'obtenir, à partir des résultats expérimentaux de double diffusion avec précipitation, la position du précipité telle qu'elle est définie à l'origine du temps par les mathématiciens : $k_0 = x_0/(a - x_0) = (D_1/D_2)^{1/2}$ où l'indice zéro correspond au temps zéro. (D_1 et D_2 sont les coefficients de diffusion.)

La double diffusion en phase gélifiée est de plus en plus utilisée en immunochimie ([1]). En tant que méthode comparative, elle a déjà donné des résultats très importants, mais pour la rendre quantitative il faut pouvoir caractériser les substances. C'est alors que les mathématiciens ont montré qu'à l'origine des temps le précipité qui devrait se former, s'il était rigoureusement insoluble, partagerait la distance (a) de deux réservoirs plans parallèles dans le rapport des racines carrées des coefficients de diffusion D_1 et D_2 des substances diffusantes :

$$\frac{x_0}{a - x_0} = k_0 = \left(\frac{D_1}{D_2}\right)^{\frac{1}{2}}. \tag{1}$$

Malheureusement l'extrapolation à l'origine du temps, en dehors des concentrations d'équivalence [conditions de stabilité du front mobile ([2])], est très difficile, car le précipité au début de sa formation est redissous dans un léger excès d'antigène en sorte qu'il n'apparaît pas toujours à l'endroit prévu ([3]).

La courbe d'évolution de la largeur du précipité en fonction du temps permet d'obtenir la position du front permanent avec une bonne approximation ([4]) mais l'extrapolation au temps nul est assez imprécise ([5]).

Force nous a alors été de rechercher une méthode d'extrapolation à base expérimentale. Profitant des techniques mises au point par M. Kaminski ([6]), ([7]) en double diffusion et des expériences acquises sur les systèmes salins, nous avons réalisé trois groupes de mesures, en tous points comparables et ne différant entre elles que par le mode d'entretien des réactifs diffusants dans les réservoirs.

Le système immunochimique, ovalbumine de poule, immunsérum de lapin, comportant de nombreuses et sérieuses déterminations du coefficient de diffusion ([8]) et même d'autodiffusion ([9]), voire même du poids moléculaire, a été pris de plus pour sa simplicité du point de vue immunologique : le précipité formé est unique. La racine carrée du rapport des coefficients de diffusion $(D_1/D_2)^{1/2}$ est alors comprise entre 0,68 et 0,71.

La forme particulièrement simple de k_0 [formule (1)] devient pour un temps quelconque une fonction très complexe qui dépend entre autres facteurs de la teneur en matière sèche du gel, de la concentration en anticorps ainsi que de celle de l'antigène et enfin du temps. Nous avons fixé pour une série d'expériences la teneur en matière sèche ainsi que la concentration en anticorps (par l'utilisation d'un réservoir unique) et la fonction $k = x/(a - x)$ devient alors fonction de deux variables : le temps et la concentration en antigène.

Si nous *fixons le temps* nous constatons expérimentalement, et nous pouvons l'interpréter en diffusion entretenue ([10]), que *k est une fonction linéaire de l'inverse de la concentration en antigène.*

De plus le faisceau de courbes isochrones obtenu lorsqu'on fait varier le temps est formé par un ensemble de segments portés par un faisceau de droites concourantes. La pente positive de ces droites est une fonction croissante du temps et s'annule avec lui. C'est ainsi qu'on obtient la valeur de k_0 en menant par le point de concours du faisceau la parallèle à l'axe des inverses des concentrations en sorte que k_0 n'est autre que l'ordonnée du point de concours du faisceau.

Enfin l'ordonnée k_0 est pratiquement indépendante du mode opératoire, comme le montre le tableau ci-dessous :

Diffusion entretenue.	Diffusion en phase entièrement gélifiée.	Diffusion ordinaire.
$k_0 = 0,707$ (gel 0,5 %)	$k_0 = 0,70$ (gel 1,5 %)	$k_0 = 0,70$ (gel 1,5 %)
$k_0 = 0,68$ (gel 0,5 %)		

la valeur de k_0 est bien comprise, pour notre système, dans le domaine assigné : $0,68 < k_0 < 0,71$. Il était en effet logique de penser qu'une méthode d'extrapolation donnant avec précision la position que devrait avoir le front au temps nul ne pouvait qu'être en accord avec le résultat prévu théoriquement dans les mêmes conditions. Tout au début du phénomène le mode de remplissage des réservoirs ne doit avoir que peu d'effet sur la marche de la diffusion.

Par contre les pentes des courbes dans leurs parties rectilignes sont très différentes d'une expérience à l'autre et ce sont elles qui mettent en évidence la complexité de la variation du rapport k en fonction du temps et du dispositif adopté ([11]).

Tout ceci sera précisé ultérieurement, mais nous préconisons le dispositif expérimental où les substances tant antigène qu'anticorps, sont incorporées au gel car alors k_0 n'est plus une valeur extrapolée mais interpolée à partir des résultats expérimentaux ([12]).

(1) P. GRABAR, *Immunochemistry Ann. Rev. Biochem.*, 19, 1950, p. 453-486.
(2) A. POLSON, *Biochimica and Biophysica Acta*, 29, n° 2, août 1958, p. 426.
(3) W. C. BOYD, *J. Exp. Med.*, 74, 1941.

(4) A. M. Meffroy-Biget, J. J. Moreau et J. Salvinien, *J. Chim. Phys.*, 56, 1959, p. 326.
(5) J. J. Moreau et J. Salvinien, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2918.
(6) M. Kaminski, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 36, 1954, p. 289-293.
(7) M. Kaminski, *Ann. Inst. Pasteur*, 92, 1957, p. 802 et 93, 1957, p. 102.
(8) L. Oakley et A. J. Fulthorpe, *J. Path. and Bac.*, 65, 1953, p. 49-60.
(9) J. M. Creeth, L. W. Nichol et D. J. Winzer, *J. Chem. Phys.*, 62, 1958, p. 1550.
(10) A. M. Meffroy-Biget, *Vill Colloquium Brugge*, 1960 (sous presse).
(11) J. Oudin, *Comptes rendus*, 221, 1946, p. 115.
(12) A. M. Meffroy-Biget et J. Salvinien, 86e *Congrès dés Sociétés Savantes*, mars 1961 (sous presse).

[*Institut Pasteur, Faculté des Sciences de Montpellier*
(*Laboratoire de Chimie-Physique.*)]

La séance est levée à 15 h 35 m.

L. B.

ERRATUM.

(*Comptes rendus* du 19 décembre 1960.)

Note présentée le 5 décembre 1960, de Mme *Jacqueline Pochon-Masson*, Structure des noyaux dans les cellules salivaires de la larve d'Abeille (Insecte Hyménoptère) :

Page 3070, 23e ligne, *au lieu de* Ces corps sont Feulgen-positifs et non pyroninophiles, *lire* Ces corps sont Feulgen-négatifs et non pyroninophiles.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE FÉVRIER 1961.

Vascularisation et circulation cérébrales, par GUY LAZORTHES, avec la collaboration de F. AMARAL-GOMES, G. BASTIDE, L. CAMPAN, J. ESPAGNO, J. GAUBERT, J. POULHES, J. ROULLEAU. Préface de H. HERMANN. Paris, Masson, 1961; 1 vol. 24 cm.

United States atomic energy commission. 1960 *Nuclear Data Tables*. Part 3. *Nuclear reaction graphs*, by J. B. MARION. Washington, National Academy of sciences, National research council, 1960; 1 fasc. 26 cm.

La consistance des théories formelles et le fondement des mathématiques, par MAURICE MEIGNE. Paris, Librairie scientifique et technique Albert Blanchard, 1959; 1 vol. 25 cm.

Théorie des nombres, par ÉDOUARD LUCAS. Tome I. *Le calcul des nombres entiers. Le calcul des nombres rationnels. La divisibilité arithmétique*. Nouveau tirage augmenté d'un Avant-propos de GEORGES BOULIGAND. Paris, Librairie scientifique et technique Albert Blanchard, 1961; 1 vol. 25 cm.

Exercices numériques de mécanique des fluides et de thermodynamique en vue des applications industrielles, par ANDRÉ TENOT. Paris, Librairie scientifique et technique Albert Blanchard, 1961; 1 vol. 22,5 cm.

Initiation à la mécanique quantique, par MICHEL-YVES BERNARD. Paris, Librairie Hachette, 1960; 1 vol. 22 cm (présenté par M. Louis de Broglie).

Assistance technique. Programme de bourses et d'échanges en sciences nucléaires. Renseignements. Possibilités de formation. Formalités. Vienne, Autriche, Agence internationale de l'Énergie atomique Kärntnerring, 1960; 1 fasc. 21 cm.

Association internationale de géodésie. Commission internationale des nivellements européens. *Summarizing Remarks and list of geo-potential numbers*. Revised edition, december 1960. Copenhagen, O. Simonsen, State geodesist the danish geodetic Institute; 1 fasc. 30 cm.

Biogeografia delle isole Pelagie. Fauna : Vertebrati, par EDOARDO ZAVATTARI e Coll. Estratto dai *Rendiconti dell' Accademia nazionale dei XL*, serie IV, vol. XI (83e dalla fondazione). Roma, Accademia nazionale dei XL, 1960; 1 fasc. 31,5 cm.

Proceedings of the symposium on weightsaving of Bridges and structures. Compiled by JAPAN SOCIETY OF CIVIL ENGINEERS and ARCHITECTURAL INSTITUTE OF JAPAN. Tokyo, Japan Society for the Promotion of Science, 1960; 1 fasc. 26 cm.

Académie des sciences de l'U. R. S. S. Arkhiv. *Pis'ma A. O. Kovalevskogo K. I. I. Metchnikovou* (1866-1900). (Lettres de A. O. Kovalevsky à I. I. Metchnikov, 1866-1900.) Moscou, Leningrad, 1955; 1 vol. 26,5 cm (en langue russe).

École Nationale Supérieure d'Électrotechnique, d'Électronique et d'Hydraulique. *Laboratoire de génie électrique. Travaux et Publications*. Toulouse, 1960; 1 fasc. 26 cm.

Correspondance du P. Marin Mersenne, religieux Minime, commencée par Mme PAUL TANNERY, publiée et annotée par CORNÉLIS DE WAARD. VI. 1636-1637. Paris, Éditions du Centre National de la Recherche Scientifique, 1960; 1 vol. 23,5 cm.

Congrès géologique international. Commission de Stratigraphie. *Lexique stratigraphique international.* Volume IV. *Afrique* (sous la direction de RAYMOND FURON). Fascicule II, *Madagascar* (supplément), par HENRI BESAIRIE et MAURICE COLLIGNON. Paris, Centre National de la Recherche Scientifique, 1960; 1 vol. 21 cm.

Extrait des *Procès verbaux et Mémoires de l'Académie des sciences, Belles-lettres et Arts de Besançon*, 1960, tome 173. *Voyage au Japon*, par JEAN-JACQUES TRILLAT. Conférence faite à Besançon devant l'Académie, le 17 novembre 1958; 1 fasc. 22 cm.

Berthollet cherche la composition de l'acier, par PIERRE LEMAY, in *Revue d'histoire de la pharmacie*, Paris, octobre-décembre 1960; 1 fasc. 24 cm.

Union internationale pour la conservation de la nature et de ses ressources. *Septième assemblée générale*, Varsovie, juin 1960. Bruxelles, U. I. C. N., 1960; 1 vol. 27,5 cm (multicopié, en langue anglaise).

Det Norske videnskaps-Akademi i Oslo 1857-1957, II, av LEIV AMUNDSEN. Oslo, I kommisjon hos H. Aschehong and Company, 1960; 1 vol. 26,5 cm.

Premier ministre. Commissariat à l'énergie atomique. *Contribution à l'étude de procédés d'obtention et des propriétés des solides finement divisés élaborés dans un réacteur à flamme*, par JEAN-PIERRE CUER. (Thèse). Rapport C. E. A. nº 1669. *Contribution à l'étude des états collectifs des noyaux lourds par excitation coulombienne*, par ROLAND BARLOUTAUD. (Thèse). Rapport C. E. A. nº 1531. Gif-sur-Yvette, Centre d'études nucléaires de Saclay, 1960; 2 fasc. 27 cm.

Université de Paris. Les Conférences du Palais de la Découverte. Série A, nº 261 : *Les nombres entiers, leurs problèmes et leurs mystères*, par CHARLES PISOT; nº 262 : *Actions chimiques provoquées par les processus et les rayonnements nucléaires*, par MOÏSE HAÏSSINSKY; nº 263 : *Origine et destinée des reptiles*, par JEAN-PIERRE LEHMAN; nº 264 : *Ondes, corpuscules et physique moléculaire*, par MARCEL ROUAULT; nº 265 : *Les biotransformations des substances médicamenteuses et toxiques. Intérêt de leur étude en biologie générale, en thérapeutique et en hygiène industrielle*, par RENÉ FABRE; nº 266 : *L'évolution de la chimie des molécules géantes*, par GEORGES CHAMPETIER. Série D, nº 72 : *Alexander von Humboldt et l'histoire de la découverte de l'électricité animale*, par KARL E. ROTHSCHUH; nº 73 : *Les conditions sociales du progrès scientifique en Pologne au* XVIIIe *siècle*, par BOGDAN SUCHODOLSKI. Paris, Éditions du Palais de la Découverte, 1960; 8 fasc. 18 cm.

Cours de Chimie. *Chimie générale. Thermodynamique chimique*, par PIERRE SOUCHAY. Paris, Masson, 1961; 1 vol. 24,5 cm (présenté par M. Georges Chaudron).

Probleme actuale de biologie şi stiinte agricole. Lucrare dedicata GHEORGHE IONESCU-SISESTI. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1960; 1 vol. 30 cm.

Dunsink observatory Publications. Vol. I, nº 1. *Cape Lyot heliograph results.* I. *Light curves of* 30 *solar flares in relation to sudden ionospheric disturbances*, by M. A. ELLISON, SUSAN M. P. MC KENNA et J. H. REID. The observatory of the School of cosmic physics, Dublin, Institute for advanced studies, 1960, 1 fasc. 31 cm.

(*A suivre.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 13 MARS 1961.

PRÉSIDENCE DE M. Louis HACKSPILL.

CORRESPONDANCE.

M. **Henri Termier** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section de Géologie, par la mort de M. *Paul Fallot.*

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **André Danjon** présente à l'Académie divers documents photographiques obtenus pendant l'éclipse totale du 15 février 1961 :

1° à l'Observatoire de Haute-Provence, par MM. Jean Dufay (photographie de la couronne solaire obtenue avec une chambre de Schmidt), J. Bigay (photographies au foyer du télescope de 120 cm, montrant, les unes, la basse couronne, les autres, le détail de deux protubérances) et Marius Laffineur (couronne solaire obtenue avec une chambre de 2 m et un obturateur tournant faisant varier le temps de pose de 1 s au bord solaire, à 70 s à l'extrémité des jets coronaux);

2° par une mission de l'Observatoire de Paris installée en Yougoslavie, à l'île de Hvar, et composée de MM. Roger Servajean, Georges Laborde et Jean Rayrole (couronne solaire interne, couronne externe, spectre visible photographié avec le spectrographe à fente circulaire de Bernard Lyot);

3° par la mission envoyée à l'Observatoire d'Astrophysique de Crimée, composée de MM. Michard et Olivieri (couronne solaire en lumière polarisée).

M. **Paul Pascal** fait hommage à l'Académie du tome XIII de son *Nouveau Traité de Chimie minérale* qui comporte deux fascicules de près de 1200 pages chacun.

On y trouvera décrite en détail la physicochimie de l'oxygène et de l'eau oxygénée, du soufre, du sélénium et du tellure, du polonium enfin, avec près de 15 000 références. L'ouvrage a été rédigé en collaboration avec Mlle Marie-Louise Josien, MM. Robert Gay, Moïse Haïssinsky,

JEAN HOARAU, MICHEL LUCQUIN, HENRI LUMBROSO, PAUL MONDAIN-MONVAL, ADOLPHE PACAULT, ROBERT POINTEAU, GABRIEL SOURISSEAU.

M. **LÉON BINET** s'exprime en ces termes :

J'ai l'honneur de déposer sur le bureau de notre Compagnie, un Ouvrage consacré à la *Gérontologie et à la Gériatrie* et qui fait partie de la collection *Que sais-je ?*

Dans ce petit Ouvrage, nous avons tenté d'exposer les recherches poursuivies par notre équipe de travail et par nous-même, soit à l'hôpital Necker, soit à la consultation de gérontologie de Sainte-Périne.

On nous permettra peut-être de résumer la conclusion de ce fascicule destiné à faciliter la lutte contre les années.

Certes, le sujet âgé est un être plus fragile que l'homme adulte. La fatigabilité musculaire est assurément l'élément dominant, mais répétons avec les Anciens, que pour conduire un navire, il n'est pas nécessaire de monter sur les mâts.

Il faut, à tout prix, éviter cet état pénible d'apathie et d'indifférence dans lequel tombent certains vieillards. La retraite totale est regrettable, blâmable, néfaste.

Il y a quelques années, un médecin parisien développait la nécessité de ne pas « dételer avec l'âge ». Soulignons seulement, qu'il importe de ne pas adopter une vraie retraite, à un moment avancé de la vie, mais que, sans surmenage ni fatigue, il faut maintenir en activité ses muscles et son cerveau, garder une activité physique et une participation intellectuelle tout en réglementant son alimentation.

Ces règles s'imposent si l'on veut vivre longtemps et bien. Pour assurer une vie « plus longue et meilleure », la thérapeutique moderne possède des moyens nombreux, inégaux dans leur puissance et dans leur valeur.

En dehors des lois de l'hygiène, l'hormone sexuelle mâle, les produits iodés et le soufre, les extraits embryonnaires, des composés minéraux, les produits vitaminés, l'oxygénothérapie, ont surtout été utilisés dans l'équipe qui s'est constituée autour de nous : nous sommes convaincus, mes Assistants et moi, que le médecin, aujourd'hui, peut jouer efficacement sur la pente descendante de la vie, tout comme il intervient si utilement à son début pour réaliser les espérances qu'elle porte.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Commissariat à l'énergie atomique. *Contribution à l'étude des films minces d'oxydes formés sur le cuivre*, par HENRI FRISBY (Thèse, Paris).

2° *The effect of papain on epiphyseal cartilage. A morphological and biochemical study*, by OLLE WESTERBORN (Thèse, Uppsala).

3° Association française pour l'étude des eaux. Commissariat général du plan d'équipement et de la productivité. *Colloque sur la recherche dans le domaine de l'eau* (14 et 15 mars 1961). *Rapport général.*

4° *L'Istituto superiore di sanità festeggia il* 25° *anno di direzione del prof. Domenico Marotta.*

5° S. Catola Salemi. *Il tricentenario della Royal Society.*

6° Academia republicii populare romîne. *Ecuaţii funcţionale*, par Michel Ghermănescu.

7° Id. *Introducere în chimia ciclurilor anorganice*, de Ionel Haiduc.

8° Id. *Micetomul cutanat*, de Şt. Gh. Nicolau şi A. Avram.

9° Id. Biblioteca medicală *Endocrinologie embrionarà*, de C. I. Parhon, Mariana Bălăceanu şi Natalia Albu.

DÉLÉGATIONS.

MM. **Philibert Guinier** et **René Fabre** sont désignés pour représenter l'Académie au 80e **Congrès annuel** que tiendra l'**Association française pour l'avancement des sciences**, du 17 au 22 juillet 1961, à Reims.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

EMBRYOLOGIE VÉGÉTALE. — *Proarchétypes, Archétypes et Sous-archétypes en embryogénie. I. Les Proarchétypes dans la première période du système embryogénique.* Note (*) de M. **René Souèges.**

Il est maintenant devenu nécessaire de distinguer, sous le terme de Proarchétypes, les types proembryoniques qui offrent des caractères d'antériorité; ceux-ci consistent surtout dans le cloisonnement à direction verticale de la cellule basale du proembryon bicellulaire, ce qui conduit à la formation de tétrades globuleuses en A_1, B_1 et C_1.

Au fur et à mesure que progressent nos connaissances en Embryogénie végétale et que s'impose l'obligation de poursuivre des travaux promettant, pour le futur, d'abondantes découvertes, de nouvelles notions se font jour qu'il est nécessaire de bien définir, de fixer dans des termes appropriés, de donner à leur sujet toutes précisions, avant de les adopter définitivement dans le langage scientifique. Il en est ainsi des expressions de *Proarchétypes* et de *Sous-archétypes*, ajoutées à celle d'*Archétypes*, qui, aujourd'hui, en Embryogénie végétale, trouvent leur application dans des sens bien différents.

Pour le moment, il ne sera question que des *Proarchétypes*.

Mais il est indispensable, au préalable, de rappeler très brièvement quelques données fondamentales.

On désigne sous le nom de *Types embryonomiques*, les collectivités d'individus qui se développent selon les mêmes quatre lois embryogéniques, relatives à l'origine, au nombre, à la disposition et aux destinées des blastomères considérés aux quatre premières générations cellulaires. On distingue quatre catégories de ces types : 1° les *Archétypes* ou *Types fondamentaux*; 2° les *Types secondaires* ou *dérivés*; 3° les *Types* par *superpositions*; 4° les *Types irréguliers* (1).

Les *Archétypes* se définissent par des caractères bien tranchés, par des *différences essentielles*, tirées de l'organisation profonde du corps et exprimées par les quatre grandes lois embryogéniques. Ils se comportent comme les chefs de file de *familles embryogéniques*, souvent parce qu'ils ont été les premiers décrits, quoique n'offrant pas des caractères d'antériorité.

Un *système périodique* a été proposé, résumant un mode de classement et d'enchaînement des Types embryonomiques; il se compose d'un nombre de *périodes*, *ouvert sur l'infini*, et, dans chaque période, offre, pour les

familles, des cases, situées à l'intersection de colonnes verticales, commandant trois *séries* A, B, C, et de rangées horizontales dépendant de six *mégarchétypes*.

Les mégarchétypes sont définis par la somme de plus en plus décroissante des potentialités constructives de la cellule basale du proembryon bicellulaire. Les séries sont déterminées par la direction des parois dans les cellules apicale et basale du même proembryon; partant par la disposition des blastomères dans la tétrade proembryonnaire. La cloison qui divise la cellule apicale est verticale dans la série A, oblique dans la série B, transversale dans la série C; si, dans la cellule basale, elle est plus ou moins orientée selon la verticale ou bien nettement transversale, se produisent, dans chaque série, deux variantes, l'une *globuleuse*, l'autre *filamenteuse*, soit, au total six catégories de tétrades : A_1 et A_2, B_1 et B_2, C_1 et C_2 (*figure*).

PREMIÈRE GRANDE DIVISION OU PREMIÈRE PÉRIODE DU SYSTÈME
(Les lois du développement s'appliquent à la cellule embryonnaire primordiale)

Série A	Série B	Série C					
ω A_1	ω B_1	C_1 cc, cd, cb		ω ca, cb, cc, cd, m, ci C_2			
ca, cb, m, ci A_2	ca, cb, m, ci B_2	Sous-série *a*		Sous-série *b*		Sous-série *c*	
		a_1 ca, cb, cc, cd	a_2 ca, cb, cc, cd	b_1 ca, cb, cc, cd	b_2 ca, cb, cc, cd	c_1 ca, cb, cc, cd	c_2 ca, cb, cc, cd
1er Groupe	2e Groupe	3e Groupe	4e Groupe	5e Groupe	6e Groupe	7e Groupe	8e Groupe

Les séries, sous-séries et groupes embryogéniques de la première période du système embryonomique.

PROARCHÉTYPES. — On désignera d'une façon générale, sous ce terme, les types qui procèdent d'une tétrade globuleuse, en A_1, B_1 ou C_1. On est obligé de reconnaître que, dans la première période du système, c'est dans les deux séries A et B, c'est-à-dire dans les premier et deuxième groupes embryogéniques, qu'on a jusqu'ici rencontré les tétrades globuleuses caractérisant les Proarchétypes.

Depuis le début de nos recherches, jusqu'à ce jour, nous avons rapporté au premier groupe les formes dérivées des deux tétrades A_1 et A_2, au deuxième groupe celles qui procèdent des deux tétrades B_1 et B_2. Considérées séparément, les formes dérivées de A_1 et de B_1 seront rattachées à des Proarchétypes puisque les tétrades globuleuses offrent des caractères incontestables de priorité. Les arguments qu'on peut faire valoir, à cet égard, en envisageant la direction des parois dans la cellule basale, sont ceux qui ont déjà été invoqués quand il s'est agi de la cellule apicale dans

la distinction des trois tétrades A, B, C : 1° d'une façon théorique, il y a application de la loi de Sachs d'après laquelle chaque nouveau plan de division coupe le précédent à angle droit; 2° comme le prouve l'observation, toute paroi oblique ou longitudinale conduit à des différenciations moins précoces; 3° les formes en A_1 et B_2 représentent les constructions les plus rapprochées de celles qui s'observent chez la plupart des Ptéridophytes.

Exemples de Proarchétypes. — *Série A* (Premier groupe embryogénique). — 1° A côté de l'archétype du *Muscari comosum* L., chef de file de la famille occupant la case que commande, dans le premier groupe, le mégarchétype I, il faut admettre le Proarchétype du *Commelina communis* L. qui est également celui du *Rhœo discolor* Hance. Le Proarchétype et l'Archétype relèvent de la même formule du mégarchétype, soit : $cb = pvt + phy + icc + iec + co + s$, mais le premier procède d'une tétrade en A_1, tandis que le second se rattache à une tétrade en A_2.

Cette première différence fondamentale en entraîne d'autres également essentielles : il n'y a pas séparation d'étages au niveau de *cb*, mais formation de secteurs aux dépens desquels il est difficile de déterminer exactement l'origine et les destinées des blastomères. Ainsi, au sujet du *Rhœo*, a été proposé le tableau récapitulatif suivant en ce qui concerne le comportement de la cellule basale :

cb qui engendre
- *m* qui engendre *pvt* + *phy* (partie latérale)
- *ci*
  - *n* qni engendre *phy* (autre partie latérale supérieure) + *icc*
  - *n'*
    - *o* qui engendre *phy* (autre partie latérale inférieure) + *iec*
    - *p* qui engendre *co*

Ce tableau fait ressortir surtout des affinités beaucoup plus proches des Énanthioblastées que des Liliiflores.

2° De l'Archétype proprement dit du *Senecio vulgaris* L., chef de file de la famille occupant la case commandée par le mégarchétype II, défini par la formule $cb = phy + icc + iec + co + s$, on séparera le Proarchétype du *Lycopsis arvensis* L., qui répond à la même formule, mais dont les formes dérivent d'une tétrade en A_1 et non en A_2.

Au même Proarchétype appartiennent d'autres Boragacées, par exemple, le *Symphytum officinalis* L., l'*Anchusa officinalis* L., l'*Alkanna lutea* A. DC., le *Pulmonaria officinalis* L.

Des conséquences analogues à celles du cas précédent découlent du mode de construction de la tétrade. On constate encore une grande complexité dans la génération des parties originaires de *cb*; les secteurs résultant de la direction oblique des parois s'imbriquent diversement et les différenciations en sont retardées; *n* contribue encore à la formation de la partie hypocotylée, *n'* donne l'extrémité radiculaire avec les initiales de l'écorce, la coiffe et un suspenseur rudimentaire, nul parfois.

3° En outre de ces exemples particulièrement démonstratifs, il faut signaler les cas où ont été rencontrées, dans une même espèce, les deux

tétrades A_1 et A_2. Ainsi en est-il du *Daphne Mezereum* L., du *Tilia platyphyllos* Scop., du *Valerianella olitoria* Poll., de certaines Labiées, toutes espèces qui relèvent du même mégarchétype et de l'Archétype *Senecio*, mais qui offrent des formes dont le mode de construction ne peut s'expliquer qu'en partant soit d'une tétrade A_1, soit d'une tétrade A_2. Il est difficile de fournir les raisons exactes de cette variation profonde; on doit admettre qu'il s'agit d'espèces d'origine hybride faisant le passage du Proarchétype à l'Archétype proprement dit. Les mêmes explications peuvent être données au sujet de certaines Cucurbitacées, telles que le *Bryonia dioica* Jacq. et le *Sicyos angulata* L., relevant du mégarchétype IV, avec formule $cb = iec + co + s$, et se rattachant à l'Archétype du *Myosurus minimus* L., qui offrent, au départ, des tétrades en A_1 et en A_2. Chez l'*Ecballium Elaterium* Rich., toutefois, seule la tétrade en A_2 a été rencontrée, comme chez l'Archétype.

Dépendant du mégarchétype VI, défini par la simple formule, $cb = s$, deux Légumineuses le *Coronilla minima* L. et le *Bonaveria Securidaca* Desv., n'offrent que la tétrade en A_1 et doivent ainsi être rapportées à un Proarchétype dont l'Archétype correspondant n'a pas encore été découvert.

Série B (Deuxième groupe embryogénique). — 1° A l'Archétype du *Geum urbanum* L., chef de file de la famille embryogénique dépendant, dans le deuxième groupe, du mégarchétype II, se rapporte, à titre de Proarchétype une Légumineuse, le *Psoralea bituminosa* L. La tétrade est en B_1 et les destinées de la cellule basale se traduisent par la même formule que celle de l'Archétype, c'est-à-dire $cb = phy + icc + iec + o + s$. Cependant, dans cette cellule basale, se succèdent des parois obliques qui, s'opposant à la formation d'étages superposés, découpent des secteurs plus ou moins régulièrement imbriqués. La partie hypocotylée a double origine, produite en partie par m en partie par n. Un massif hypophysaire a, de même, double origine, et n' engendre, à l'extrémité radiculaire, un suspenseur massif assez allongé.

Se rattachent également à l'Archétype du *Geum urbanum*, certaines espèces chez lesquelles apparaissent des individus avec tétrade en B_1 ou bien en B_2. Au nombre de ces espèces figurent le *Rhamnus Frangula* L. de la famille des Rhamnacées, l'*Adoxa Moschatellina* L. de la famille des Caprifoliacées.

2° Au mégarchétype IV, qui se définit par la formule $cb = iec + co + s$, appartiennent, à titre de Proarchétypes, le *Glycine Soja* Sieb. et Zucc. et le *Lonicera biflora* Desf. Chez ces deux espèces, on a toujours rencontré une tétrade en B_1. Au sujet du *Lonicera*, on doit faire remarquer toutefois que le développement offre de grandes irrégularités et que ce n'est que selon toute apparence que la plante a été rangée dans le mégarchétype IV. L'Archétype, chef de file de la famille, correspondant au Proarchétype, n'a pas encore été rencontré.

3° Toutes les espèces observées jusqu'ici répondant à la définition du mégarchétype VI, c'est-à-dire $cb = s$, se comportent comme des Archétypes avec tétrade en B_1. Elles ont été groupées autour du *Trifolium minus* Rehl., premier type décrit avec assez de détails. On peut citer le *Genista tinctoria* L., le *Dorycnium rectum* Ser., l'*Ulex europæus* L., le *Sarothamnus scoparius* Koch., le *Thermopsis fabacea* DC., et l'*Astragalus Glycyphyllos* L. (Celui-ci d'après P. Crété, 1951.)

Le véritable Archétype de la famille, avec tétrade en B_2, reste à découvrir.

4° On peut ajouter que, à l'encontre de ce qui se produit au sujet du mégarchétype VI, il n'a pas encore été observé de Proarchétypes chez les espèces répondant à la définition du mégarchétype III : $cb = 1/2\ phys + icc + iec + co + s$, et appartenant au troisième groupe embryogénique.

Au *Viola tricolor* L. qui représente ce groupe à titre d'Archétype proprement dit, on a pu rattacher les Ombellifères dites imparfaites suivantes : *Astrantia major* L., *Eryngium amethystinum* L. et *Hydrocotyle vulgaris* L., toutes avec tétrade en B_2.

Série C (Troisième à huitième groupes embryogéniques). — On peut poser en règle très générale qu'il n'a pas été rencontré de Proarchétypes dans la série C (première période). Une exception peut être faite toutefois, dès maintenant, pour le *Cuscuta hyalina* Roth et le *C. planiflora* Tenore, examinés par B. Tiagi en 1951, chez lesquels se constitue une tétrade en C_1 fort nette; celle-ci offre, au sommet, deux éléments superposées, *cc* et *cd*, qui, par divisions verticales méridiennes donnent, d'abord à la troisième génération, quatre quadrants en deux paires superposées, puis, à la quatrième génération, huit octants en deux étages de quatre; elle présente, à la base, deux éléments juxtaposés, qui tirent origine de la cellule basale et donneraient uniquement naissance à un suspenseur massif. Dans ce cas, la formule du mégarchétype serait $cb = s$. D'autre part, puisque la tétrade est en C_1 et que les deux éléments supérieurs superposés de cette tétrade produisent quatre quadrants par divisions verticales, les deux *Cuscuta* doivent prendre place dans le troisième groupe embryogénique.

On doit faire remarquer que, en ce qui concerne la séparation du suspenseur et de l'embryon proprement dit, l'auteur ne fournit pas d'indications précises et que des doutes subsistent sur la détermination du mégarchétype, surtout sur la question de savoir si la tétrade des deux Cuscutes ne représente pas une tétrade *première* et les quadrants une tétrade *seconde*, en A_1, de plantes qui se rangeraient dans la deuxième période du système embryogénique. Chez le *Cuscuta reflexa* Roxb., d'après B. M. Johri et B. Tiagi (1952), trois tétrades successives, en C_1, se différencient et la plante ainsi se rattacherait à la troisième période.

On trouve, d'ailleurs, beaucoup d'autres exemples, dans la deuxième période, d'espèces offrant une tétrade *première* en C_1 ; celle-ci y conserve toute la valeur de caractères d'antériorité par rapport à la tétrade en C_2, mais, du point de vue embryonomique, on ne peut la prendre en considération dans l'histoire de cette deuxième période, car, dans ce cas, elle ne peut entrer dans les cadres des lois embryogéniques qui s'appliquent alors exclusivement à la cellule apicale du proembryon bicellulaire et à la tétrade *seconde* qui en dérive.

(*) Séance du 6 mars 1961.

(1) Pour plus de détails, on pourra consulter : R. Souèges, *Les lois du développement*, 1937; *Embryogénie* et *Classification*, 1er fasc., 1938; 2e fasc. 1939; 3e fasc. 1948; 4e fasc. 1951, Hermann, Paris; *La cinématique de la vie*, Flammarion, Paris, s. d.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

THÉORIE DES NOMBRES. — *Sur un ensemble d'entiers algébriques.* Note (*) de Mme **Marthe Grandet**, présentée par M. Paul Montel.

Soit S l'ensemble des entiers algébriques de valeur absolue supérieure à 1 et dont tous les autres conjugués sont intérieurs au cercle unité, cet ensemble est fermé; soient S′ et S″ ses ensembles dérivé et dérivé second. Nous allons montrer que 2 *est le plus petit élément de* S″.

A tout nombre θ de S′ on peut associer au moins une fraction rationnelle $A(z)/Q(z)$ admettant un développement de Taylor $\sum_{n=0}^{\infty} v_n z^n$ à coefficients entiers rationnels au voisinage de l'origine, bornée par 1 en module sur le cercle unité, sans qu'il y ait identité, et admettant le seul pôle $1/\theta$ à l'intérieur de ce cercle [1]. De plus, il existe deux couples de polynomes $D_n(z)$, $D_n^*(z)$ et $E_n(z)$, $E_n^*(z)$ de degré n tels que [1]

$$D_n(z) \equiv -z^n E_n\left(\frac{1}{z}\right), \qquad D_n^*(z) \equiv z^n E_n^*\left(\frac{1}{z}\right),$$

$$\frac{A(z)}{Q(z)} - \frac{D_n(z)}{E_n(z)} = (v_n - w_n)\, z^n + \ldots,$$

$$\frac{A(z)}{Q(z)} - \frac{D_n^*(z)}{E_n^*(z)} = (v_n - w_n^*)\, z^n + \ldots,$$

$$w_n + 1 \leqq v_n \leqq w_n^* - 1^{(3)}.$$

Nous allons montrer que si $\theta \in S''$ cette inégalité devient

$$w_n + 2 \leqq v_n \leqq w_n^* - 2.$$

A partir de ce résultat, une méthode analogue à celle qu'ont utilisée MM. Dufresnoy et Pisot [3] pour obtenir les nombres de S′ inférieurs à 1,8, permet de voir qu'il n'y a pas de nombre de S″ inférieur à 2. Or, on voit facilement que les fonctions $(1 + z + \ldots + z^{n-2})/(1 - z - \ldots - z^{n-1})$ peuvent être associées à une suite de nombres $\theta_n \in S'$ et tendant vers 2. D'où l'on déduit que 2 est le plus petit nombre de S″.

Un nombre $\theta \in S''$ peut être considéré comme limite d'une suite de nombres $\theta_k \in S'$; à chacun de ces nombres on peut associer au moins une fraction $A_k(z)/Q_k(z)$; de la suite de ces fractions on peut extraire une sous-suite tendant vers une fraction $A(z)/Q(z)$ associée à θ.

Posons, au voisinage de l'origine,

$$\frac{A_k(z)}{Q_k(z)} = \sum_{n=0}^{\infty} u_{k,n} z^n;$$

pour une infinité de valeurs de N, il existe une fonction de la suite telle que

$$\frac{A(z)}{Q(z)} - \frac{A_k(z)}{Q_k(z)} = (v_N - u_{k,N})\, z^N + \ldots$$

D'où l'on déduit qu'on a l'une des deux inégalités suivantes :

$$v_N - w_N \geqq 2, \qquad w_N^* - v_N \geqq 2$$

et, puisque la série de terme général $[v_n - (w_n + w_n^*)/2]^2$ converge ([2]) on a l'inégalité voulue pour n assez grand. Il reste à montrer qu'elle a lieu pour toute valeur de n; pour cela il suffit de montrer que, pour tout n, il existe deux fonctions $A_n(z)/Q_n(z)$ et $A'_n(z)/Q'_n(z)$ de ce type telles que

$$\frac{A(z)}{Q(z)} - \frac{A_n(z)}{Q_n(z)} = \varepsilon z^n(\ldots) \qquad (\varepsilon = \pm 1).$$

Principe de la démonstration. — On peut toujours poser

$$\frac{A(z)}{Q(z)} - \frac{A_k(z)}{Q_k(z)} = z^N \frac{\Phi(z)\, V_k(z)}{Q(z)\, Q_k(z)},$$

où

$$\Phi(z) \equiv A(z)\, B(z) - z^{a-s} P(z)\, Q(z) \qquad \text{si} \quad a > s,$$
$$\Phi(z) \equiv z^{s-a} A(z)\, B(z) - P(z)\, Q(z) \qquad \text{si} \quad a < s,$$
$$\Phi(z) \equiv z^{-r}(A(z)\, B(z) - P(z)\, Q(z)) \qquad \text{si} \quad a = s,$$

r étant choisi tel que $\Phi(0) \neq 0$; a et s sont les degrés respectifs de $A(z)$ et $Q(z)$ et

$$P(z) \equiv z^s Q\left(\frac{1}{z}\right), \qquad B(z) \equiv z^a A\left(\frac{1}{z}\right)$$

et où $V_k(z)$ est un polynome à coefficients entiers rationnels.

On en déduit qu'il existe un polynome à coefficients entiers $U_k(z)$ tel que

$$|V_k(z)| \leqq |U_k(z)| \qquad \text{pour} \quad |z| = 1$$

et que

$$\frac{A(z)}{Q(z)} = \frac{A(z)\, U_k(z) + z^{k+a-s} P(z)\, V_k(z)}{Q(z)\, U_k(z) + z^k B(z)\, V_k(z)}.$$

Formons les fractions rationnelles associées à des nombres $\theta \in S$:

$$\frac{P_{nk}(z)}{Q_{nk}(z)} = \frac{A_k(z) + \varepsilon z^{n+a_k-s_k} P_k(z)}{Q_k(z) + \varepsilon z^n B_k(z)}$$

avec des notations analogues aux précédentes. Si l'on fixe n en faisant tendre k vers l'infini, cette suite admet pour limite une fraction $A_n(z)/Q_n(z)$ associée à un nombre $\theta \in S'$, ces nombres formant une suite tendant vers θ.

En distinguant les différents cas possibles (suivant que $a - s$ est borné ou non) on en déduit le résultat annoncé.

(*) Séance du 6 mars 1961.

(1) J. Dufresnoy et Ch. Pisot, *Ann. scient. Éc. Norm. Sup.*, 70, 1953, p. 105-133.

(2) J. Dufresnoy et Ch. Pisot, *Ann. scient. Éc. Norm. Sup.*, 72, 1955, p. 69-92.

(3) J. Dufresnoy et Ch. Pisot, *Bull. Sc. math.*, 79, 1955.

ARITHMÉTIQUE. — *Affinité axiale d'un système diophantien linéaire à n inconnues* (1). Note (*) de M. **Eugène Ehrhart**, présentée par M. René Garnier.

On trouve par récurrence ou par une fraction génératrice le nombre N de solutions du système rationnel, fonction du rapport entier de la transformation. N et N′ de deux systèmes strict et large correspondants sont liés simplement pour une affinité axiale ou planaire.

Conventions. — $OX_1, OX_2, \ldots, OX_k$ étant axes du réseau et n un entier positif, on apelle *affinité axiale* (OX_1, n) la transformation

$$X'_1 = X_1,\ X'_2 = nX_2,\ X'_3 = nX_3,\ \ldots.\ X'_k = nX_k.$$

Elle est le produit de l'homothétie (O, n) par l'affinité planaire $(OX_1, 1/n)$. $\{\pi(i)\}$ *désigne le polynome ordonnée* $\pi(i)$, *où toute puissance* i^r *est remplacée par* i_{n-r}. $\|a\|$ est l'entier le plus voisin de a.

Théorème 1. — *Soit* P *un polyèdre convexe k-dimensionnel, rationnel dans un réseau à k dimensions d'axes* $OX_1, OX_2, \ldots, OX_k$, P_n *le polyèdre déduit de* P *par l'affinité planaire* $X'_1 = n X_1$ (*n entier*), i_n *et* p_n *les nombres de points entiers intérieurs et périphériques de* P_n *et* a_n *le nombre de points entiers situés sur le contour apparent de* P_n *dans la direction* $OX_1 . i_n$, p_n *et* $j_n = i_n + p_n$ *sont liés par*

$$j(n) + i(-n) = a_n, \qquad p_n = a_n - i(n) - i(-n) \quad (2).$$

Soit d une parallèle à OX_1, de pied $O'(0, X_2, X_3, \ldots, X_k)$ entier, qui coupe P en A et B. Le segment $A_n B_n$, découpé par P_n dans d, se déduisant de AB par l'homothétie entière (O', n), ses caractéristiques i'_n, j'_n sont liées par $j'(n) = -i(-n)$ ([27], th. 4). Donc $j(n) = a_n + \sum j'(n) = a_n - \sum i'(-n)$, et comme $\sum i'(n) = i(n)$, $\sum i'(-n) = i(-n)$. La formule en p_n est un corollaire.

Ex. 1 :

$$-3nX \leqq 2Y \leqq nX, \qquad nX - 14n \leqq 4Y \leqq -8nX + 40n.$$

Affinité $Y' = nY$ *d'un quadrilatère, dont* $a_n = 2$. — Pour le système strict correspondant $N'_n = 17n - 2 - 2\varepsilon_2 - \varepsilon_4$ ([32], ex. 1). Par le théorème précédent $N_n = N'(-n) + a_n$, ou

$$N_n = 17n + 4 + 2\varepsilon_2 + \varepsilon_4 \qquad (\varepsilon_a = 1 \text{ ou } 0, \text{ suivant que } a \text{ divise } n \text{ ou non}).$$

Ex. 2 :

$$nX + nY - 2Z \leqq 0, \qquad -nX + 5nY + 2Z \geqq 0,$$
$$5nX - nY + 2Z \geqq 0, \qquad nX + nY + 4Z \leqq 6n.$$

Affinité planaire $Z' = nZ$ *d'un tétraèdre, dont* $a_n = 4$. — Donc $N'_n = -N'(-n) + 4$. Or N'_n du système strict correspondant a déjà

été calculé ([33]), ex. 2) :

$$N'_n = 3n - \frac{3}{2} - (-1)^n + \frac{1}{2}\left[\sin\frac{n\pi}{2} - \cos\frac{n\pi}{2}\right],$$
$$N_n = 3n + (-1)^n + \frac{1}{2}\left[11 + \sin\frac{n\pi}{2} + \cos\frac{n\pi}{2}\right].$$

Théorème 2 (conséquence du théorème conjectural 5 de [30]). — *Soit* P *un polyèdre k-dimensionnel convexe, rationnel dans un réseau à k dimensions d'axes* $OX_1, OX_2, \ldots, OX_k$, P *le polyèdre déduit de* P *par l'affinité axiale* (OX_1, n) *et* i', j', p' *les caractéristiques de la projection de* P *sur l'axe* OX_1, *parallèlement à l'hyperplan* $(OX_2, OX_3, \ldots, OX_k)$. *Soit* AB *une arête de* P, *dont les extrémités ont pour dénominateurs* α, β *et soit* $X_1^A = a/\alpha$, $X_1^B = b/\beta$; *on pose* $|a\beta - b\alpha| = c_1$. *Soit* $\pi(t)$ *le produit* $(1-t^{c_1})(1-t^{c_2})\ldots(1-t^{c_u})$ (*où figurent les c de toutes les arêtes de* P) *simplifié de manière que* $1-t$ *n'y figure qu'à la puissance k et tout autre facteur* $1-\theta t$ *à une puissance inférieure.* i_n, j_n, p_n *satisfont la même relation de récurrence* $\{\pi(i)\} = 0$ *et ont des fractions génératrices*

$$\frac{f(t)}{\pi(t)} = \sum_0^\infty i_n t^n, \qquad \frac{g(t)}{\pi(t)} = \sum_0^\infty j_n t^n. \qquad \frac{h(t)}{\pi(t)} = \sum_0^\infty p_n t^n \quad [3],$$

où $f(t)$, $g(t)$, $h(t)$ *sont des polynomes de degré moindre que* $\pi(t)$. *Par convention* $j_0 = j$, $i_0 = (-1)^{k-1} i'$, $p_0 = j_0 - i_0 = j' + (-1)^k i'$.

Remarques. — 1° *Si* P *est entier, les c sont les longueurs réticulaires des projections des arêtes du polyèdre sur* OX_1.

2° Souvent une fraction telle que $f(t)/\pi(t)$ est simplifiable. On peut déterminer *a priori le dénominateur simplifié* $\pi'(t)$: *c'est le plus petit commun multiple des produits caractéristiques des sections de* P_n *de cote* X_1 *entière* (*voir* ex. 3).

L'hyperplan S_m d'équation $X_1 = m$ (m entier) coupe OX_1 en un point entier O' et l'arête A $(a/\alpha, a_2/\alpha, \ldots, a_k/\alpha)$, B $(b/\beta, b_2/\beta, \ldots, b_k/\beta)$ en un point dont $X_r = m[(a_r\beta - b_r\alpha) + ab_r - a_r b]/[a\beta - b\alpha]$. Ce point a donc pour dénominateur c_1. Le polyèdre P'_m suivant lequel S_m coupe P_n est donc déduit par l'homothétie entière (O', n) d'un polyèdre, dont le produit caractéristique est $\pi_m(t) = (1-t^{c_1})(1-t^{c_2})\ldots(1-t^{c_\nu})$, où figurent les c de toutes les arêtes coupés par S_m. Donc $i_{m,n}$, $j_{m,n}$ ont des fractions génératrices $f_m(t)/\pi_m(t)$, $g_m(t)/\pi_m(t)$, avec $j_{m,0} = 1$ et $i_{m,0} = (-1)^{k-1}$ ([30], th. 5). Par suite, les fractions génératrices de $i_n = \sum i_{m,n}$ et de $j_n = \sum j_{m,n}$ ont bien la forme qu'indique l'énoncé.

Ex. 3 :

$$4X + 6Y + 3nZ < 12n, \qquad X, Y, Z > 0.$$

Affinité axiale (OZ, n) *du tétraèdre* P $(0, 0, 0)$ $(3, 0, 0)$ $(0, 2, 0)$ $(0, 0, 4)$. — Les sommets des triangles de section par les plans $Z = 1, 2, 3$ ont pour

dénominateurs (4, 1, 2), (2, 1, 1), (4, 1, 2). Donc

$$\pi(t) = (1-t)(1-t^2)(1-t^4) = 1 - t - t^2 + t^3 - t^4 + t^5 + t^6 - t^7,$$
$$N_n - N_{n-1} - N_{n-2} + N_{n-3} - N_{n-4} + N_{n-5} + N_{n-6} - N_{n-7} = 0.$$

Pour la projection de P sur OZ, $i' = 3$; donc $i_0 = i' = 3$. Pour n de 1 à 6 on compte $i = 0, 4, 13, 27, 47, 70$; donc

$$f(t) = \pi(t)(3 + 4t^2 + 13t^3 + 27t^4 + 47t^5 + 70t^6 + \ldots)$$

et par décomposition en éléments de $f(t)/\pi(t) = \sum i_n t^n$,

$$N_n = i_n = \frac{21n^2}{8} - \frac{17+(-1)^n}{4}n + \frac{33+11(-1)^n}{16} + \frac{1}{4}\cos\frac{n\pi}{2}$$
$$= \left\| \frac{21n^2 + 6(-1)^n}{8} \right\| - \frac{17+(-1)^n}{4}n + 2,$$

car $|(1/4)\cos(n\pi/2) + [1-(-1)^n]/16| < 1/2$ et $[17 + (-1)^n/4]\,n$ est toujours entier.

THÉORÈME 3 (conséquence du théorème conjectural 3 de [26]). — *Soit* P *un polyèdre convexe k-dimensionnel, rationnel dans un réseau à k dimensions d'axes* $OX_1, OX_2, \ldots, OX_k$, P_n *le polyèdre déduit de* P *par l'affinité axiale* (OX_1, n) *et* b_n *le nombre de points entiers périphériques de* P_n *de cotes* X_1 *extrêmes.* i_n, j_n *et* p_n *de* P_n *sont liés par*

$$j(n) = (-1)^{k-1} i(-n) + b_n, \qquad p(n) = (-1)^{k-1} i(-n) - i(n) + b_n.$$

Car pour la section P'_n de P_n par $X_1 = m$ (m entier), $j'(n) = (-1)^{k-1} i'(-n)$, d'après un théorème des polyèdres homothétiques ([26], th. 3). Or $i_n = \sum i'_n$, et $j_n = \sum j'_n + b_n$.

Ex. 4 :

$$4X + 6Y + 3nZ \leqq 12n, \qquad X, Y, Z \geqq 0.$$

On cherche j_n du tétraèdre P_n de l'exemple 3. Pour la base

$$(0, 0, 0)\,(3n, 0, 0)\,(0, 2n, 0) \text{ de } P_n, \qquad j'_n = 3n^2 + 3n + 1;$$

donc $b_n = 3n^2 + 3n + 2$ et $N_n = i(-n) + b_n$ devient

$$N_n = \left\| \frac{5n^2 + 6(-1)^n}{8} \right\| + \frac{1+(-1)^n}{4}n + 5n^2 + 7n + 4.$$

(*) Séance du 6 mars 1961.

(1) Suite des Notes 34, 33, 32, 30, 27, 26, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1261, 1085, 971, 829, 651; 250, 1960, p. 1429; 250, 1960, p. 961.

(2) Si aucune des variétés linéaires qui limitent P n'est parallèle à OX_1, p_n est une fonction paire de n.

(3) i_n, j_n *et* p_n *sont des polynomes mixtes en* n, de degré $k-1$ pour i_n et j_n, de degré $k-1$ ou $k-2$ pour p_n.

ALGÈBRE. — *Note sur la structure des groupes abéliens primaires.*
Note (*) de M. **Bernard Charles**, présentée par M. Gaston Julia.

Soit G un groupe abélien primaire dont tous les éléments ont pour ordre une puissance de l'entier premier p. Nous désignons par G^1 l'ensemble des éléments de G qui sont de hauteur infinie, par $|G|$ la puissance de G et par $\aleph_0$ la puissance du dénombrable. On sait que si G est dénombrable réduit il est déterminé à une isomorphie près par ses facteurs d'Ulm G/G^1, $G^1/(G^1)^1$, ... qui sont tous des sommes directes de groupes cycliques. Nous étendons ce résultat au cas où l'on suppose seulement que G^1 est dénombrable et G/G^1 somme directe de groupes cycliques. Ceci nous a conduit à étudier dans des cas particuliers le problème de savoir si un sous-groupe d'un groupe est contenu dans un sous-groupe de même puissance qui est terme direct d'une décomposition du groupe.

Théorème 1. — *Soit* G *un groupe abélien primaire de la forme* $G = \bigoplus_{n=1}^{\infty} A_n$ *ou* A_n *est une somme directe de groupes cycliques d'ordre* p^n. *Etant donné un sous-groupe infini* H *de* G *on peut trouver une décomposition* $G = B \oplus C$ *telle que* $B \supset H$ *et* $|B| = |H|$.

Soit θ_n la projection de G sur A_n. Le sous-groupe $\theta_n(H)$ de A_n est contenu dans un sous-groupe pur B_n de A_n tel que $|B_n|$ soit fini ou égal à $|\theta_n(H)|$ donc $\leqq |H|$. Comme A_n est un groupe primaire borné on a une décomposition $A_n = B_n \oplus C_n$. Les groupes $B = \bigoplus_{n=0}^{\infty} B_n$ et $C = \bigotimes_{n=0}^{\infty} C_n$ répondent aux conditions du théorème.

Théorème 2. — *Soient* G *un groupe abélien et* $K \subset H \subset B$ *des sous-groupes de* G. *Si* B/K *est pur dans* G/K *et si* H *est pur alors* B *est pur.*

Même démonstration que dans le cas classique $K = H$.

Théorème 3. — *Soit* G *un groupe abélien primaire tel que* G/G^1 *soit somme directe de groupes cycliques. Etant donné un sous-groupe pur infini* H *de* G *contenant* G^1 *on peut trouver une décomposition* $G = B \oplus C$ *telle que* $B \supset H$ *et* $|B| = |H|$.

En appliquant le théorème 1 à $H' = H/G^1 \subset G' = G/G^1$ on obtient une décomposition $G' = B' \oplus C'$ avec $B' \supset H'$ et $|B'| = |H'|$. Si B désigne l'image réciproque de B' dans G on a $B \supset H$ et il est facile de vérifier que $|B| = |H|$. Le sous-groupe B est pur d'après le théorème 2 où l'on prend $K = G^1$. D'autre part $G/B \cong G'/B' \cong C'$ est une somme directe de groupes cycliques. Il résulte alors d'un théorème de Kulikov qu'on a une décomposition $G = B \oplus C$, ce qui achève la démonstration.

Théorème 4. — *Soit* G *un groupe abélien primaire tel que* G/G^1 *soit somme directe de groupes cycliques et* $G^1 \neq 0$. *Il existe une décomposition* $G = B \oplus C$ *telle que* $B \supset G^1$ *et* $|B| = \mathrm{Sup}(|G^1|, \aleph_0)$.

La méthode de T. Szèle pour construire un sous-groupe pur contenant un sous-groupe donné conduit ici à un sous-groupe pur $H \supset G^1$ tel que $|H| = \operatorname{Sup}(|G^1|, \aleph_0)$ ce qui nous ramène au théorème 3.

Théorème 5. — *Soit* G *un groupe abélien primaire réduit tel que* G^1 *soit dénombrable et* G/G^1 *somme directe de groupes cycliques.* G *est déterminé à une isomorphie près par ses facteurs d'Ulm.*

D'après le théorème 4 on peut trouver une décomposition $G = B \oplus C$ où B est dénombrable et contient G^1. Le groupe C qui est isomorphe à un sous-groupe de G/G^1 est une somme directe de groupes cycliques, soit $C = \bigoplus_{n=1}^{\infty} C_n$ où C_n est une somme directe de groupes cycliques d'ordre p_n.

Nous notons $f_C(n)$ le rang de C_n. Si $f_G(n)$ [resp. $f_B(n)$] sont définis de façon analogue à partir de G/G^1 (resp. B/G^1) on sait que $f_G(n) = f_B(n) + f_C(n)$. Ceci conduit à imposer à B et C les conditions suivantes :

(1) $f_C(n) = 0$ pour tout n tel que $f_G(n) \leqq \aleph_0$;

(2) $f_B(n) = \aleph_0$ pour tout n tel que $f_G(n) > \aleph_0$.

Partant de $G = B \oplus C$ on peut modifier B et C comme suit, de façon à satisfaire (1) et (2) : Si $f_G(n) \leqq \aleph_0$ on transfère C_n de C dans B, si $f_G(n) > \aleph_0$ on transfère une somme dénombrable de groupes cycliques d'ordre p^n de C^n dans B. Le groupe B ainsi modifié reste dénombrable, ce qui nous permet de supposer que B et C vérifient (1) et (2). Ceci étant, (1), (2) et l'égalité $f_G(n) = f_B(n) + f_C(n)$ déterminent $f_B(n)$ et $f_C(n)$ de façon unique à partir de $f_G(n)$, donc à partir de G/G^1. Le groupe C qui est somme directe de groupes cycliques et déterminé à une isomorphie près par les $f_C(n)$, donc par G/G^1. Le groupe B qui est dénombrable est déterminé à une isomorphie près par ses facteurs d'Ulm. Le premier facteur d'Ulm B/G^1 est déterminé à une isomorphie par les $f_B(n)$ donc par G/G^1. Les autres facteurs d'Ulm de B coïncident avec ceux de G^1. Il en résulte que B et C sont déterminés à une isomorphie près par les facteurs d'Ulm de G, ce qui achève la démonstration.

(*) Séance du 6 mars 1961.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la régularité de certains noyaux associés à un opérateur elliptique.* Note (*) de MM. **Takeshi Kotake** et **Mudumbai S. Narasimhan**, présentée par M. Jacques Hadamard.

Soit Ω un ouvert dans R^n. Soit L un opérateur différentiel linéaire elliptique à coefficients indéfiniment différentiables dans Ω. On suppose que L admette une réalisation autoadjointe positive $\tilde{L}$ dans $L^2(\Omega)$. Si $\tilde{L} = \int \lambda \, dE_\lambda$ est la décomposition spectrale de $\tilde{L}$, on considère la famille d'opérateurs $\tilde{L}_s$ dépendant d'un paramètre complexe s, définie par

$$\tilde{L}^s = \int \lambda^s \, dE_\lambda.$$

On a :

Théorème 1. — *Pour tout s complexe,* $\tilde{L}^s$ *définit un noyau qui est très régulier au sens de* L. Schwartz [1].

Théorème 2. — *Soit, en outre,* L *à coefficients analytiques. Alors, pour tout s, le noyau de* $\tilde{L}^s$ *est analytiquement très régulier.*

On démontre le théorème 2 à l'aide du théorème suivant, qui a un intérêt indépendant.

Théorème 3. — *Soit* A *un opérateur différentiel linéaire, elliptique d'ordre m, à coefficients analytiques dans un ouvert* Ω' *de* R^n. *Soit* A^k *l'opérateur différentiel obtenu* en itérant A k fois (k entier $\geqq 0$). *Si une fonction u (de classe* C^∞) *dans* Ω' *vérifie la majoration*

$$\| A^k u \|_{L^2(\Omega')} \leqq (km)!\, C^k,$$

pour tout entier $k \geqq 0$, C *étant une constante ne dépendant que de* A, *de* Ω' *et de u, alors u est analytique dans* Ω'.

Remarquons que le théorème 3 contient le théorème bien connu affirmant l'analyticité des solutions des équations linéaires elliptiques à coefficients analytiques.

Pour démontrer le théorème 3, on pose, suivant C. B. Morrey et L. Nirenberg [2],

$$\sigma^k(u; \lambda R) = [(km)!]^{-1} \lambda^{-k} \sup_{\frac{R}{2} \leq r < R} (R - r)^{km} \| u \|_{km, \Omega_r},$$

k désigne un entier $\geqq 0$; λ un nombre positif; Ω_r la boule $|x| > r$ et

$$\| u \|_{km, \Omega_r} = \sum_{|\alpha| = km} \frac{km}{\alpha_1!\, \alpha_2! \ldots \alpha_n!} \| D^\alpha u \|_{L_2(\Omega_r)}.$$

Le théorème 3 s'ensuit du

LEMME. — A étant supposé elliptique, à coefficients analytiques, alors, pour k assez grand, ne dépendant que de A, on a

$$\sigma^{k+1}(u;\lambda;R) \leq \sum_{p=0}^{k+1} 2^{k-p+1}\binom{k+1}{p}[(mp)!]^{-1}\sigma^0(A^p u;\lambda;R).$$

La démonstration de ce lemme est assez longue; elle emploie une forme précisée de l'inégalité de Friedrichs et des majorations pour le commutateur de l'opérateur de multiplication par une fonction analytique et de l'opérateur

$$D^\alpha = \left(\frac{\partial}{\partial x_1}\right)^{\alpha_1}\cdots\left(\frac{\partial}{\partial x_n}\right)^{\alpha_n}.$$

Esquisse de la démonstration du théorème 2. — Il suffit de démontrer que : (i) pour $\varphi \in \mathcal{D}(\Omega)$, $L^s\varphi$ est analytique dans tout ouvert où φ l'est; (ii) $L^s(x, y)$ est une fonction analytique dans le complément de la diagonale dans $\Omega \times \Omega$. Pour démontrer (ii) par exemple, on écrit, pour s non entier et $\mathrm{R}ls < -(m+n)/m$,

$$L^s(x, y) = \frac{1}{\Gamma(-s)}\int_0^\infty t^{-s-1}G(t, x, y)\,dt,$$

où $G(t, x, y)$ est la fonction de Green de l'opérateur parabolique associé à $(\partial/\partial t) + \tilde{L}$. En se servant des majorations pour G dues à G. Bergendal [3] et des majorations pour le noyau élémentaire d'un opérateur parabolique dues à S. D. Eidelman [4] on obtient des majorations pour $(L_x + L_y)^k L^s(x, y)$ sur chaque compact dans le complément de la diagonale; ces majorations permettent d'appliquer le théorème 3. De ceci on passe sans difficulté au cas où s est arbitraire.

Le théorème 1 se démontre d'une façon analogue.

(*) Séance du 6 mars 1961.

(1) L. SCHWARTZ, *Théorie des distributions*, Paris, 1957, chap. V, § 6.

(2) C. B. MORREY, Jr et L. NIRENBERG, *Comm. Pure Appl. Math.*, 10, 1957, p. 271-290.

(3) G. BERGENDAL, *Math. Scand.*, 5, 1957, p. 241-254.

(4) S. D. EIDELMAN, *Math. Sb., N. S.*, 38 (80), 1956, p. 51-92.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Variétés à connexion linéaire localement invariante.* Note de M. **Pierre Molino**, présentée par M. Joseph Pérès.

Dans cette Note, après avoir défini les connexions invariantes sur un espace homogène, et étudié certaines de leurs propriétés, en particulier dans le cas d'une connexion linéaire, on introduit la notion de « variété à connexion linéaire localement invariante » qui généralise la notion de variété localement réductive due à Nomizu [1].

1. Représentations d'un espace fibré principal. — Dans ce qui suit, la différentiabilité est, sauf avis contraire, entendue au sens C^∞. Soient deux espaces fibrés principaux différentiables de même base, $E(V, G, p, \varphi)$ et $E'(V, G', p', \varphi')$; on désigne par D_g la translation à droite définie par l'élément g du groupe structural. R étant une représentation de G dans G′ de noyau G_1, on pose :

Définition I. — *Toute application différentiable* F *de* E *dans* E′ *telle que*

$$p' \circ F = p \qquad \text{et} \qquad F \circ D_g = D_{R(g)} \circ F$$

est dite représentation de E *dans* E′ *du type* R(G).

E′ est dit l'espace de la représentation. Si G_1 est réduit à l'identité, F est dite représentation fidèle.

Étant donné un espace homogène de Lie $V = G/H$, on sait que G est fibré principal sur V de groupe structural H; une représentation de G/H dans $E'(V, G', p', \varphi')$ sera alors une représentation de G dans E′ au sens précédent. Mais cette fois, tous les éléments et la représentation F elle-même seront supposés analytiques.

G opère à gauche dans l'espace d'une telle représentation (opération notée K_g) et y définit des classes de transitivité isomorphes à G/H_1, où H_1 est le noyau de R.

Définition II. — *Une connexion invariante* ω *sur* G/H *est une connexion infinitésimale dans l'espace* $E'(V, G', p', \varphi')$ *d'une représentation* F *de* G/H *invariante par* G *opérant à gauche.*

L'existence de la connexion invariante est équivalente à celle d'un sous-espace M_z tangent à E′ au point $z = F(e)$, supplémentaire du sous-espace vertical, et vérifiant :

(a) pour tout h dans H, $K_h - {}_1 D_{R(h)} M_z \varphi \subset M_z$.

Si m est un sous-espace de l'algèbre de Lie G de G supplémentaire de H, posons,

Définition III. — *L'espace vectoriel* L *somme directe* $H_1 + m + G'$ *est dit espace tangent de la représentation* F.

L ne dépend que de R; adj (H) opère dans L par l'intermédiaire de R (a) se traduit alors par le résultat suivant, énoncé sous une autre forme par Wang [2] :

PROPOSITION I. — *La condition nécessaire et suffisante pour que* G/H *admette une connexion invariante dans l'espace d'une de ses représentations est que, dans l'espace tangent* L *de cette représentation, existe un sous-espace* L' *vérifiant* :

$$L = L' + G', \qquad H \cap L' = H_1, \qquad \text{adj}(H)L' \subset L', \qquad L' \cap G' = 0.$$

2. PROPRIÉTÉS DES REPRÉSENTATIONS FIDÈLES. — Soit F une représentation fidèle de G/H dans E'(V, G', p', φ'); nous identifierons G au sous-fibré principal F(G) de E'. Les éléments de G s'identifient ainsi à des vecteurs tangents à E' au point F(e). Si f est une q-forme sur E' invariante par G, on démontre alors facilement que, $l_0, \ldots, l_q$ étant des éléments de G, on a :

$$(b) \qquad df(l_0, \ldots, l_q) = (-1)^{i+j} f([l_i, l_j], l_0, \ldots, \hat{l}_i, \ldots, \hat{l}_l, \ldots, l_q),$$

le second membre devant être compris comme une sommation pour i inférieur à j.

On en déduit le résultat suivant, dû également à Wang [2].

PROPOSITION II. — *Pour toute connexion invariante dans l'espace d'une représentation fidèle* ω *de forme de courbure* Ω, *on a,* l_0 *et* l_1 *étant des éléments de* G,

$$\omega([l_0, l_1]) = [\omega(l_0), \omega(l_1)] - \Omega(l_0, l_1).$$

Soit par ailleurs ω_0 une connexion infinitésimale quelconque dans l'espace fibré principal F(G), ∇_0 l'opération « dérivation covariante » qu'elle définit sur les tenseurs de E'. Si t est un tenseur de E' invariant par G, on aura visiblement $\nabla_0 t = 0$. Soit :

PROPOSITION III. — Pour tout tenseur t de E' invariant par G, on a $\nabla_0 t = 0$.

3. CONNEXIONS LINÉAIRES INVARIANTES SUR UN ESPACE HOMOGÈNE. — D'après A. Lichnerowicz [3], la représentation linéaire d'un espace homogène G/H à connexion linéaire invariante est fidèle, le groupe linéaire d'isotropie $\widetilde{H}$ étant isomorphe à H. La connexion affine associée, au sens de A. Lichnerowicz [4], est également une connexion invariante dans l'espace d'une représentation fidèle. En lui appliquant les résultats du paragraphe précédent, on obtient pour la torsion Σ et la courbure Ω de la connexion linéaire ω, les formules

$$(A) \qquad \begin{cases} \Sigma(l_0, l_1) = \omega(l_0)l_{1M} - \omega(l_1)l_{0M} - [l_0, l_1]_M, \\ \Omega(l_0, l_1) = [\omega(l_0), \omega(l_1)] - \omega([l_0, l_1]). \end{cases}$$

Dans ces formules, l_0 et l_1 sont des éléments de G, et la forme vectorielle fondamentale η de V est considérée comme à valeurs dans M, sous-espace horizontal défini en e par ω.

De (A), on déduit,

$$(\text{B}) \qquad [l_0, l_1] = [\omega(l_0), \omega(l_1)] - \Omega(l_0, l_1) + \omega(l_0) l_{1\text{M}} - \omega(l_1) l_{0\text{M}} - \Sigma(l_0, l_1).$$

Soit par ailleurs ω_0 une connexion infinitésimale quelconque dans l'espace fibré principal G, et posons la définition :

DÉFINITION IV. — *On appelle tenseurs fondamentaux d'une connexion linéaire les tenseurs de torsion et de courbure, ainsi que toutes leurs dérivées covariantes successives.*

La proposition III donne alors,

$$(\text{C}) \qquad \nabla_0 t = 0 \text{ pour tout tenseur fondamental } t \text{ de } \omega.$$

4. VARIÉTÉS A CONNEXION LINÉAIRE LOCALEMENT INVARIANTE. — Tous les éléments sont ici supposés analytiques.

DÉFINITION V. — *Soit une connexion linéaire ω sur une variété différentiable* V. *S'il existe sur* V *une autre connexion linéaire ω_0 telle que $\nabla_0 t = 0$ pour tout tenseur fondamental t de ω, on dit que ω est localement invariante par rapport à ω_0. Le couple (ω, ω_0) définit alors sur* V *une structure de variété à connexion linéaire localement invariante.*

Soient z un point de l'espace des repères E(V), M (resp. M_0) le sous-espace horizontal défini en z par ω (resp. ω_0). Considérons l'algèbre de Lie H du groupe des automorphismes de M_0 qui laissent invariants les tenseurs fondamentaux de ω. H s'identifie à un sous-espace vertical de l'espace tangent en z à E(V). Soit G l'espace vectoriel somme directe $H + \text{M}_0$. On montre que sur G, la formule (B) définit une structure d'algèbre de Lie. Soit donc G le groupe de Lie simplement connexe admettant G comme algèbre de Lie. H détermine un sous-groupe connexe fermé de G.

G/H possède alors une connexion linéaire invariante ω' qui admet en e les mêmes tenseurs fondamentaux que ω en z. Comme ω et ω' sont analytiques, on en déduit :

THÉORÈME. — *Toute variété à connexion linéaire localement invariante est localement représentable sur un espace homogène muni d'une connexion linéaire invariante.*

Le cas localement réductif est le cas où l'on peut prendre comme connexion auxiliaire ω_0 la connexion ω elle-même.

(1) K. NOMIZU, *Amer. Math. J.*, 76, 1954, p. 33-65.
(2) H. C. WANG, *Nagoya Math. J.*, 13, 1958, p. 1-20.
(3) A. LICHNEROWICZ, *Géométrie des groupes de transformations*, Dunod, 1958, p. 47.
(4) A. LICHNEROWICZ, *Théorie globale des connexions et des groupes d'holonomie*, Cremonese, 1955, p. 91-93.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur le théorème ergodique ponctuel.* Note (*) de M. **Jacques Neveu**, présentée par M. Maurice Fréchet.

Le théorème ergodique maximal de E. Hopf et la méthode des temps d'atteinte de la théorie des chaînes de Markov donnent une démonstration nouvelle du théorème ergodique ponctuel prouvé par Chacon et Ornstein (1) ainsi qu'une évaluation explicite de la limite inclue dans ce théorème.

Soit $(E, \mathcal{A}, \pi)$ un espace mesuré et soit P un endomorphisme positif tel que $\| P \| \leq 1$, défini sur l'espace $L^1 = L^1(E, \mathcal{A}, \pi)$; nous désignerons par fP l'image de $f \in L^1$ par P et par Ph l'image de $h \in L^\infty$ par l'endomorphisme conjugué à P. Le *théorème ergodique maximal* suivant est dû à E. Hopf (2) : si $f, g \in L^1_+$ et si l'on pose $A = \bigcup_{n \geq 0} \left\{ \sum_{k<n} fP^k > \sum_{k<n} gP^k \right\}$, alors $\int_A f \geq \int_A g$. Il s'ensuit aisément que si la suite $\{f_p, p \geq 1\}$ décroît vers zéro dans L^1, on a pour tout $g \in L^1_+$, $\lim_p \downarrow \sup_n Q_n(f_p, g) = 0$ presque sûrement sur $\{g > 0\}$ à condition de poser

$$Q_n(f, g) = \frac{\sum_{k<n} fP^k}{\sum_{k<n} gP^k}.$$

La décomposition ergodique suivante [*cf.* (2)] découle du théorème de Hopf : *a.* il existe une partie C de E telle que, pour tout $f \in L^1_+$, on ait $\sum_k fP^k < \infty$ sur C^c, $= 0$ ou ∞ sur C; *b.* lorsque f varie dans L^1_+, la classe $\mathcal{C}$ des parties $C_f = \left\{ \sum_k fP^k = \infty \right\}$ de C est une σ-algèbre. Pour toute fonction $h \in L^\infty$ nulle sur C^c on a $Ph = h \Leftrightarrow h$ est $\mathcal{C}$-mesurable; de plus, $Ph \geq h$ ou $Ph \leq h$ implique déjà $Ph = h$. Si $A \subset C$, nous désignerons par $\overline{A}$ la plus petite (à une π-équivalence près) partie de C dans $\mathcal{C}$ contenant A; alors $\sum_k P^k \chi_A = \infty$ sur $\overline{A}$, $= 0$ sur $C - \overline{A}$ si χ_A désigne la fonction caractéristique de $A \subset C$.

Quel que soit A, soient $P_A^{(k)}$ $(k \geq 1)$ les endomorphismes sur L^1 définis par $P_A^{(1)} = P$, $P_A^{(k+1)} = P_A^{(k)} \chi_{A^c} P$, où χ_{A^c} désigne ici l'opérateur multiplication par la fonction χ_{A^c}. Soit $fG_A = \sum_{k \geq 1} fP_A^{(k)}$ lorsque $f \in L^1_+$ et soit $f_A = (fG_A)\chi_A$; de même, soit $G_A h = \sum_{k \geq 1} P_A^{(k)} h$ si $h \in L^\infty_+$. Si $\{X_n, n \geq 0\}$ est la fonction aléatoire de Markov à valeurs dans E, déterminée par la π-densité

initiale $f\left(f\in L^1_+, \int f = 1\right)$ et l'opérateur de transition P, si ν_A désigne le premier instant $n > 0$ tel que $X_n \in A$ (ou $+\infty$ si un tel instant n'existe pas), alors

$$\int_B f G_A = E\,[\text{nombre de } n : 0 < n \leq \nu_A,\ X_n \in B]\,; \qquad \int_B f_A = \Pr[\nu_A < \infty,\ X_{\nu_A} \in B].$$

Pour alléger l'exposé, nous supposerons que C = E. Dans ce cas, on a

LEMME. — *Quels que soient* $A \in \mathcal{A}$, $B \in \mathcal{C}$: $G_A \chi_{AB} = \chi_{\bar{A}B}$ *et par suite* $\int_B f_A = \int_{\bar{A}B} f$ *pour tout* $f \in L^1_+$. *Si* $A_n = \left\{ \sum_1^n P^k \chi_A > 1 \right\}$ *alors* $G_A \chi_{A_n} \in L^\infty_+$ *et par suite* $f G_A < \infty$ *sur* $\bar{A}$.

La première partie de ce lemme équivaut à $\nu_A < \infty$, $X_{\nu_A} \in B$, si $X_0 \in \bar{A}B$. Pour la démontrer, on établit par récurrence sur n que $\sum_1^n P_A^{(k)} \chi_{AB} \leq \chi_{\bar{A}B}$ et par suite que $G_A \chi_{AB} \leq \chi_{\bar{A}B}$; on déduit ensuite de

$$G_A \chi_{AB} - P(G_A \chi_{AB}) = P[\chi_A(\chi_{\bar{A}B} - G_A \chi_{AB})] = 0$$

que $G_A \chi_{AB} = P G_A \chi_{AB}$ est $\mathcal{C}$-mesurable, ce qui n'est possible que si $G_A \chi_{AB} = \chi_{\bar{A}B}$ sur A $\left[\text{car } \sum_k P^k \chi_A (\chi_{\bar{A}B} - G_A \chi_{AB}) = 0\right]$, donc sur $\bar{A}$. Pour démontrer la seconde partie du lemme, on établit par récurrence sur n que $G_A P_n \leq G_A + G_A \chi_A \left(\sum_1^n P^k \right)$ et l'on en déduit que

$$G_A P^n \chi_A \leq (n+1), \qquad G_A \left(\sum_1^n P^k \chi_A \right) \leq \frac{1}{2} n(n+3)\,;$$

il résulte enfin de $\bar{A} = \bigcup_n A_n$ que $f G_A < \infty$ sur $\bar{A}$.

Le raisonnement suivant (classique lorsque E est dénombrable) montre ensuite que : pour tout $f \in L^1_+$ tel que $f > 0$ et tout $A \in \mathcal{A}$, on a $\lim_n$ p. s. $Q_n(f_A, f) = \chi_{\bar{A}}$. La formule (intuitive) :

$$P^k = P_A^{(k)} + \sum_{0<j<k} P_A^{(j)} \chi_A P^{k-j}$$

implique d'abord que

$$\sum_{k<n} f P^k \leq f G_A + \sum_{k<n} f_A P^k;$$

d'où il résulte que sur $\bar{A}$: $\liminf_n Q_n(f_A, f) \geq 1$ puisque $f G_A < \infty$ sur $\bar{A}$. La même formule implique

$$\sum_{k>m} f P^k + \sum_{k<n} (f P^m) \geq \sum_{k<n} f_A^{(m)} P^k$$

si l'on pose

$$f_A^{(m)} = \Big(\sum_{j<m} f\,P_A^{(j)}\Big)\chi_A;$$

d'où il résulte que $\limsup_n Q_n(f_A^{(m)}, fP^m) \leqq \chi_{\bar A}$. Comme $\lim_n Q(f, fP^m) = 1$ pour tout m fixé [*cf.* (1)], on a $\limsup_n Q_n(f_A^{(m)}, f) \leqq \chi_{\bar A}$; enfin comme $f_A^{(m)} \uparrow f_A$ lorsque $m \to \infty$, notre corollaire du théorème ergodique maximal donne $\limsup_n Q_n(f_A, f) \leqq \chi_{\bar A}$.

Théorème. — *Si* $C = E$, *si* $f, g \in L_+^1$, *on a sur* $\overline{\{f > 0\}} = \Big\{\sum_k fP^k > 0\Big\}$:

$$\lim_n \text{p. s. } Q_n(g, f) = E(g \mid \mathcal{C})/E(f \mid \mathcal{C}).$$

Ce qui précède démontre ce résultat lorsque $g = f_A$ pour un $A \in \mathcal{A}$, car en vertu du lemme : $E(f_A \mid \mathcal{C}) = \chi_{\bar A}.E(f \mid \mathcal{C})$. Mais l'espace vectoriel engendré par $\{f_A, A \in \mathcal{A}\}$ est dense dans L_+^1 si $f > 0$ partout; en effet, il résulte de $f_A = 0$ sur A^c, $\int f_A > 0$ si $A \neq \emptyset$ qu'il n'existe pas de $g \in L^\infty$ différent de 0 tel que $\int g f_A = 0$ $(A \in \mathcal{A})$. Le théorème étant démontré pour tout f fixé pour un espace vectoriel dense de fonctions g, le théorème ergodique maximal implique sa validité pour tout g en conséquence de l'inégalité

$$\int_{B_\varepsilon} f \leqq \varepsilon \qquad \text{si} \quad B_\varepsilon = \Big\{\sup_n Q_n(g, f) > \varepsilon^{-1} \|g\|_1\Big\}.$$

Extension au cas général. — Lorsque $C \neq E$, le théorème précédent reste exact si l'on remplace l'expression du second membre par $E(gQ \mid \mathcal{C})/E(fQ \mid \mathcal{C})$ où l'opérateur Q (déjà considéré par Hopf) applique L^1 sur $L^1(C, \mathcal{A} \cap C, \pi_c)$ selon fQ = restriction à C de $f + \Big(\sum_k fP^k\Big).\chi_{C^c}P$. Cette extension se déduit facilement du théorème précédent à l'aide du corollaire du théorème ergodique maximal. On remarquera enfin que fQ est sur C la densité de $X_{\nu'_c}$ lorsque f est sur E la densité de X_0, si ν'_c désigne le premier instant $n \geqq 0$ tel que $X_n \in C$.

(*) Séance du 6 mars 1961.

(1) R. V. Chacon et D. S. Ornstein, *Illinois J. Math.*, 4, 1960, p. 153-160.

(2) E. Hopf, *J. Rat. Mech. anal.*, 3, 1954, p. 13-45.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Représentations intégrales de potentiels.* Note (*) de M. **André Meyer**, présentée par M. Maurice Fréchet.

Les résultats de cette Note complètent ceux de (1) et (2).

A. Théorèmes de compacité. — Supposons que l'hypothèse suivante soit vérifiée :

Hypothèse II : Il existe une mesure positive bornée ζ sur X, *et un $\lambda > 0$, tels que la seule fonction λ-excessive nulle ζ presque partout, soit la fonction* 0.

Il existe alors une mesure ξ, positive et bornée, telle que la classe des ensembles ξ-négligeables soit identique à celle des ensembles de potentiel nul (la mesure ζU^λ, par exemple).

Soit ν une mesure positive quelconque; nous désignerons par σ^ν la topologie faible $\sigma(L^1, L^\infty)$ associée à la mesure P^ν sur l'espace mesurable (Ω, β). Nous écrirons σ^x au lieu de σ^{ε_x}.

Théorème 1. — *Soit g un potentiel de la classe* (D), *et u_n une suite de potentiels majorés par g. Soit A^n la fonctionnelle additive de la classe* (U) *dont le potentiel est u_n, et soit ξ une mesure positive bornée sur* X, *possédant la propriété indiquée ci-dessus, telle que g soit ξ-intégrable. Il existe une suite u_k, extraite de la suite u_n, telle que :*

1° *Les variables aléatoires A^k_∞ convergent vers A_∞, où* A *est une fonctionnelle additive, dans la topologie σ^ξ, et dans ξ-presque toute topologie σ^x.*

2° *Les potentiels u_k convergent ξ-presque partout vers le potentiel u de* A.

3° *Si les u_k convergent partout vers u, la convergence envisagée dans l'assertion* 1° *a lieu dans toute topologie σ^x, et* A *est la fonctionnelle additive de la classe* (U) *dont le potentiel est u.*

Théorème 2. — *Soit u_n une suite de fonctions excessives : on peut en extraire une suite qui converge vers une fonction excessive u, finie ou non, sauf peut-être aux points d'un ensemble de potentiel nul* (*nous dirons dans la suite : presque partout*).

Ce théorème est dû à Deny [*cf.* (3)] dans le cas newtonien.

Définition. — Nous dirons qu'un ensemble est semi-polaire s'il est contenu dans une réunion dénombrable d'ensembles presque analytiques effilés en tout point de X. Une propriété qui a lieu en tout point, sauf peut-être en ceux d'un ensemble semi-polaire, sera dite avoir lieu quasi partout.

Théorème 3. — *Supposons que la propriété suivante ait lieu : Quels que soient la mesure initiale ν, et l'ensemble semi-polaire* S, *P^ν-presque toutes les trajectoires sont continues en chacun de leurs points de rencontre avec* S.

Dans l'énoncé du théorème 1, *si les u_k convergent quasi partout vers u, la fonctionnelle* A *est la fonctionnelle de la classe* (U), *dont le potentiel est u* (*et la convergence a lieu dans la topologie σ^x, pour quasi-tout x*).

L'hypothèse (B) de Hunt entraîne [*cf.* ([4])] la propriété ci-dessus. Elle lui est équivalente si le semi-groupe P_t est fortement continu sur l'espace C_0 (X).

THÉORÈME 4. — *Supposons que les hypothèses* (F) *et* (G) *de Hunt* [*cf.* ([4])] *soient vérifiées. Dans l'énoncé du théorème* 1, A *est toujours la fonctionnelle de la classe* (U) *dont le potentiel est u. L'ensemble des variables aléatoires* A_∞ *associées aux fonctionnelles de la classe* (U) *dont le potentiel est majoré par g est compact pour la topologie* σ^1.

B. RÉSULTATS DIVERS. — THÉORÈME 5. — *Sous l'hypothèse* II, *toute fonction excessive est la somme : a. d'une fonction harmonique de la classe* (D) (*c'est-à-dire, dans la terminologie de Doob, identique à la « solution de Dirichlet stochastique » associée à sa « donnée frontière stochastique »*) *fonction qui est régulière*; *b. d'un potentiel régulier de la classe* (D); *c. d'un potentiel de la classe* (D), *purement irrégulier*; *d. d'un potentiel étranger à tous les potentiels de la classe* (D), *qui est régulier.*

Une telle décomposition est unique. Sous les hypothèses (F) et (G) de Hunt, soit μ une mesure à support compact dont le potentiel u est fini. Pour que u soit du type b, il faut et il suffit que μ ne charge aucun ensemble semi-polaire; du type c, que μ soit portée par un ensemble semi-polaire, et ne charge aucun ensemble polaire; du type d, que μ soit portée par un ensemble polaire.

Sous l'hypothèse II, l'ensemble des fonctions excessives est complètement réticulé pour l'ordre habituel, et pour l'ordre fort.

THÉORÈME 6. — *Sous les hypothèses* (F) *et* (G) *de Hunt, si* ξ *désigne la mesure privilégiée utilisée dans l'énoncé de* (F), *et si* Γ *désigne le cône des fonctions excessives finies quasi partout, muni de la topologie de la convergence* L^1 *sur tout compact associée à la mesure* ξ, *toute partie bornée de* Γ *est relativement compacte.*

Ce théorème peut être utilisé pour montrer l'existence d'une représentation intégrale de Martin-Riesz.

Relation avec une conjecture de Doob. — Doob a posé le problème suivant : trouver des conditions sous lesquelles on puisse affirmer qu'une supermartingale $\{S_t\}$ est la somme d'une martingale $\{Y_t\}$ et d'un processus $\{Z_t\}$ dont les trajectoires sont des fonctions décroissantes de t. Ici, si f est un potentiel de la classe (D), et A une fonctionnelle additive dont le potentiel est f, la supermartingale $\{f\circ X_t\}$ est la somme de la martingale $\{Y_t\}=\{f\circ X_t+A_t\}$ et du processus $\{Z_t\}=\{-A_t\}$.

(*) Séance du 6 mars 1961.
([1]) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2279.
([2]) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1962.
([3]) *Comptes rendus*, 218, 1944, p. 497.
([4]) *Illinois J. Math.*, 1, 1957, p. 46-93 et 2, 1958, p. 151-213.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Similitude d'écoulements hypersoniques non visqueux au voisinage du point d'arrêt d'un obstacle émoussé.* Note (*) de MM. **André Auriol** et **Jacques Balazard**, présentée par M. Georges Darrieus.

Dans ce qui suit on tient compte des caractéristiques des gaz réels mais on suppose les temps de relaxation toujours négligeables à l'arrière de l'onde de choc.
Il y a similitude de deux écoulements de très grands nombres de Mach non visqueux au voisinage du point d'arrêt de deux obstacles semblables dans tout le domaine où

$$h = h^{+}, \qquad \text{avec } h = \frac{H - H_0}{\frac{p}{\rho}},$$

H, p, ρ étant l'enthalpie, la pression et la masse spécifique en un point de l'écoulement et H_0 l'enthalpie en amont du choc, h est relatif au premier écoulement, h^{+} au second. L'égalité de ces quantités au sommet de l'onde de choc suffit en général à assurer une similitude approximative. Cette propriété s'étend au cas où l'écoulement est partiellement dissocié et gelé en amont de l'obstacle.

1. Étant donné un écoulement (p, ρ, V) autour d'un obstacle, existe-t-il un écoulement autour d'un obstacle homothétique dans le rapport λ, écoulement tel qu'en des points homothétiques :

$$p^{+} = \lambda_p p; \qquad \rho^{+} = \lambda_\rho \rho; \qquad V^{+} = \lambda_V V; \qquad (\lambda_p,\ \lambda_\rho \text{ et } \lambda_V \text{ constants}).$$

2. p^{+}, ρ^{+}, V^{+} doivent vérifier les équations de l'écoulement où l'on a remplacé x par $x^{+} = \lambda x$, etc. Les conditions aux limites à la surface de l'obstacle sont alors évidemment satisfaites.

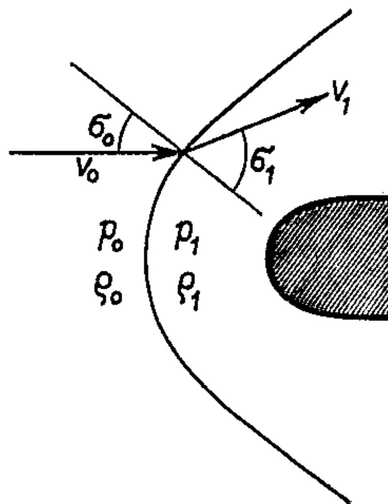


Fig. 1.

Les équations du choc et de l'écoulement sont (*fig.* 1)

$$V_0 \sin\sigma_0 = V_1 \sin\sigma_1, \tag{1}$$

$$V_0 \rho_0 \cos\sigma_0 = V_1 \rho_1 \cos\sigma_1, \tag{2}$$

$$p_0 + \rho_0 V_0^2 \cos^2\sigma_0 = p_1 + \rho_1 V_1^2 \cos^2\sigma_1, \tag{3}$$

$$H_0 + \frac{V_0^2}{2} = H_1 + \frac{V_1^2}{2}, \tag{4}$$

$$\nabla . \rho V = 0, \tag{5}$$

$$\nabla p + \rho V . \nabla V = 0, \tag{6}$$

$$H + \frac{V^2}{2} = H_0 + \frac{V_0^2}{2}. \tag{7}$$

On constate aisément que p^+, ρ^+, V^+ vérifient ces équations si

(8) $$\lambda_p = \lambda_\rho \lambda_V^2;$$

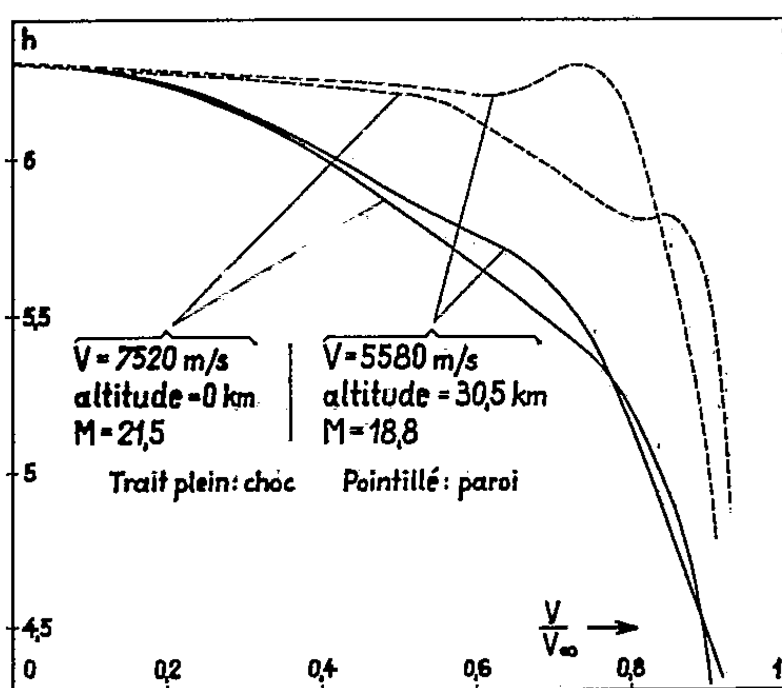
(9) $$h = h^+, \quad \text{avec} \quad h = \frac{H - H_0}{\frac{p}{\rho}};$$

λ_p, λ_ρ, λ_V sont des constantes; h grandeur sans dimension, varie d'un point à l'autre de l'écoulement.

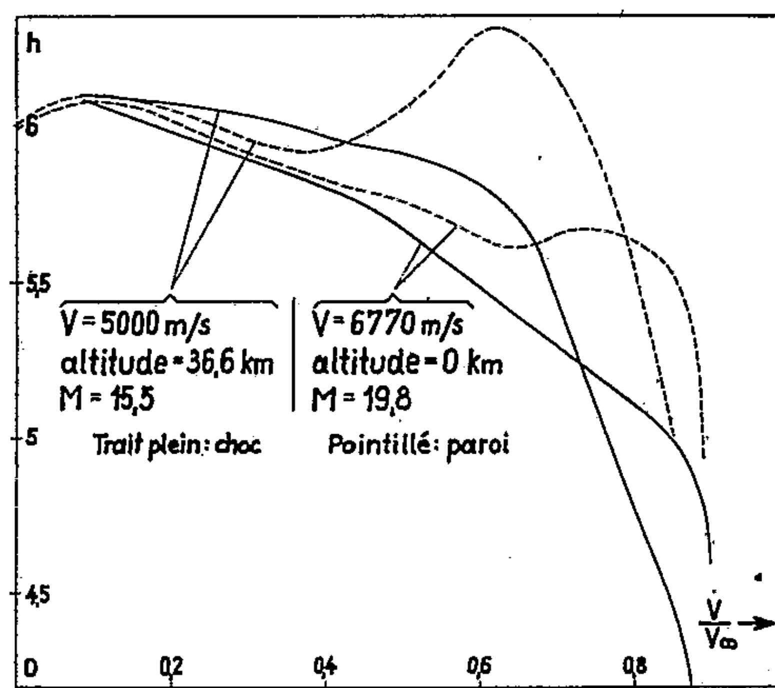
3. Dans le cas d'un gaz parfait, ces conditions se ramènent à

$$\gamma = \gamma^+ \quad \text{et} \quad M = M^+.$$

4. Pour qu'il y ait similitude au voisinage du point d'arrêt quand on doit tenir compte des effets de gaz réels (écoulements hypersoniques),



Graph. 1.



Graph. 2.

il faut et il suffit que la condition (9) soit vérifiée dans tout le domaine subsonique, et en particulier, au sommet de l'onde de choc. Les calculs numériques montrent que cette égalité en un point entraîne pratiquement, en général, l'égalité dans tout le domaine subsonique. Il faut le vérifier dans chaque cas.

Les écoulements hypersoniques sont peu sensibles à la variation du nombre de Mach pourvu qu'il soit assez grand. Les conditions derrière le choc ne dépendent pratiquement que de ρ_0 et V_0. L'équation (8) est toujours vérifiée, mais derrière le choc seulement.

Remarquons que h ne dépend que de H_0 (constant) et de deux variables, par exemple l'entropie S et l'enthalpie H (ou, ce qui revient au même, V). Sur une ligne de courant, h ne dépendra que de V. Sans connaître l'écoulement ni la forme de l'obstacle, on peut donc tracer *a priori* les courbes donnant la variation de h en fonction de V pour chaque ligne de courant caractérisée par son entropie.

Le domaine intéressant sera limité par l'onde de choc, la ligne de courant pariétale et, par exemple, une courbe V = Cte. Dans les exemples donnés dans les graphiques 1 et 2, nous avons donc représenté les variations de h

en fonction de V/V_0 sur l'onde de choc et la ligne de courant pariétale. Chaque graphique permet la comparaison de deux écoulements ayant même h au sommet de l'onde de choc. Les nombres de Mach sont différents.

Dans le premier cas, la similitude est excellente : les h qui varient de 8 % sont égaux à 1 % près jusqu'à $V/V_0 = 0{,}5$.

Dans le deuxième cas, la similitude est moins bonne.

La similitude entraîne évidemment la proportionnalité des distances de détachement du choc $\delta^+ = \lambda\delta$.

5. Divers auteurs (¹) avaient montré sur des formes particulières d'obstacles (sphères, cylindres, etc.) et avec des hypothèses simplificatrices que l'écoulement ne dépendait que de $\varepsilon = \rho_0/\rho_1$ pris au sommet du choc. ε est reliée à h par la relation

$$\varepsilon = \frac{1}{2h - 1} \qquad \text{(si l'on néglige } p_0 \text{ devant } \rho_0 V_0^2\text{)}.$$

Mais h peut être défini en tout point de l'écoulement. Cette propriété se trouve donc généralisée au cas d'un obstacle de forme quelconque.

6. Cette propriété peut également être étendue au cas où le gaz n'est pas en équilibre en amont du choc (par exemple écoulement gelé par une détente rapide dans une tuyère) à condition toutefois que l'équilibre soit rétabli immédiatement après l'onde de choc. On peut définir un h et faire éventuellement correspondre à l'écoulement du gaz gelé un écoulement semblable de gaz normal.

(*) Séance du 23 janvier 1961.

(¹) W. D. HAYES et R. F. PROBSTEIN, *Hypersonic flow Theory*, Academic Press, 1959, p. 151 et suiv.

AÉROTHERMODYNAMIQUE. — *Sur l'interprétation statistique de la théorie phénoménologique des processus irréversibles.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Guiraud**, présentée par M. Maurice Roy.

1. L'indice i caractérise les divers constituants d'un mélange de gaz monoatomiques. Le vecteur vitesse de la molécule d'espèce i, de masse m_i est noté $\boldsymbol{\xi}_i$, et la fonction de distribution correspondante $f_i(\boldsymbol{\xi}_i, \mathbf{x}, t)$ vérifie une équation de Boltzmann qu'il n'est pas nécessaire d'expliciter ici. Les éléments d'une description macroscopique sont, d'une part, les masses spécifiques ρ_i et ρ, le vecteur vitesse $\mathbf{u}$ et l'énergie interne spécifique e, d'autre part, le tenseur des contraintes de viscosité $\mathbf{P}$, le vecteur densité de flux de chaleur $\mathbf{q}$, les vecteurs densité de flux de masse de diffusion $\mathbf{J}_i$. Les autres éléments de la description se déduisent des précédents et, avec les notations usuelles : $p = (2/3)\,\rho e$, $\mathrm{T} = (2/3)\,(\mathcal{M}/\mathrm{R})\,e$, $me = m_i e_i$, $\mathcal{M} = m\mathcal{N}$ étant la masse moléculaire du mélange et $\mathcal{N}$ le nombre d'Avogadro.

2. Si $\mathrm{Q}_i(\boldsymbol{\xi}_i)$ est une fonction de la vitesse $\boldsymbol{\xi}_i$ de la molécule d'espèce i, sa moyenne partielle est donnée par $n_i\overline{\mathrm{Q}}_i = \int f_i\,\mathrm{Q}_i\,d\boldsymbol{\xi}_i$, la moyenne globale de Q étant définie par $n\overline{\mathrm{Q}} = \sum_i n_i\overline{\mathrm{Q}}_i$, avec $n_i = \int f_i d\boldsymbol{\xi}_i$ et $n = \sum_i n_i$. Un système de fonctions f_i définit une distribution qui est dite acceptable si la moyenne partielle de m_i est ρ_i et si les moyennes globales de $m_i\boldsymbol{\xi}_i$ et $m_i(\xi_i^2/2)$ sont respectivement $\rho\mathbf{u}$ et $\rho\,(e + u^2/2)$. On pose $\boldsymbol{\xi}_i - \mathbf{u} = \mathbf{W}_i$, et une distribution est dite compatible avec $\mathbf{P}$, $\mathbf{q}$, $\mathbf{J}_i$, si l'on a

$$(1)\qquad \mathbf{P} = n\,\overline{m\left(\mathbf{W}.\mathbf{W} - \frac{\mathrm{W}^2}{3}\mathbf{I}\right)},\qquad \mathbf{q} = n\,\overline{m\frac{\mathrm{W}^2}{2}\mathbf{W}},\qquad \mathbf{J}_i = n_i\,\overline{m_i\mathbf{W}_i}.$$

3. L'expression $\rho\sigma = -k\,\overline{\mathrm{Log}\,f}$ joue un rôle fondamental car l'équation de transfert de $-k\,\mathrm{Log}\,f_i$ s'écrit, comme cela s'établit par un calcul classique :

$$(2)\qquad \rho\frac{\mathrm{D}\sigma}{\mathrm{D}t} + \boldsymbol{\nabla}.(\mathfrak{T} + \rho\sigma\mathbf{u}) = \varpi,\qquad \text{avec}\quad \mathfrak{T} = -nk\,\overline{\mathbf{W}\,\mathrm{Log}f}.$$

Le second membre n'est pas explicité ici faute de place, mais son expression est classique : c'est celle qui figure dans la démonstration du théorème H de Boltzmann, lequel affirme précisément que $\varpi \geq 0$, quelle que soit la distribution.

4. Parmi toutes les distributions acceptables, il en existe une et une seule f_i^* qui réalise le maximum de σ, précisément égal alors à l'entropie spécifique s. Pour cette distribution, maxwellienne et dite distribution d'équilibre local, $\mathbf{P}$, $\mathbf{q}$, $\mathbf{J}_i$ sont tous nuls. Toute distribution acceptable,

compatible avec des valeurs non toutes nulles des $\mathbf{P}$, $\mathbf{q}$, $\mathbf{J}_i$, s'écarte donc de la distribution d'équilibre local et se trouve être de la forme $f_i = f_i^* (1 + \Phi_i)$. Alors $\mathcal{O} > 0$ et $\sigma = s - \delta\sigma + \delta\sigma.\varepsilon(\delta\sigma)$, avec $\delta\sigma = \frac{k}{2}\sum_i \int f_i \Phi_i^2 \, d\boldsymbol{\xi}_i$, $\varepsilon(\delta\sigma)$ tendant vers zéro avec $\delta\sigma$. Parmi toutes les distributions acceptables, compatibles avec des valeurs, non toutes nulles et données, des $\mathbf{P}$, $\mathbf{q}$, $\mathbf{J}_i$, il en existe une et une seule qui réalise le minimum de $\delta\sigma$: pour cette distribution, les Φ_i sont donnés par la formule (4) ci-dessous.

5. Il est posé $\mathbf{A}_i = \mathbf{W}_i\mathbf{W}_i - (W_i^2/3)\,\mathbf{I}$, $\mathbf{b}_i = [(W_i^2/2) - (5/3)\,(m/m_i)\,e]\,\mathbf{W}_i$ et $\overline{A_i : A_i}$ désigne la moyenne partielle du produit scalaire complet $\mathbf{A}_i : \mathbf{A}_i$, $\overline{b_i . b_i}$ étant de même la moyenne partielle du produit scalaire $\mathbf{b}_i . \mathbf{b}_i$. Il est ensuite posé

$$\rho m \overline{\overline{A:A}} = \sum_i \rho_i m_i \overline{A_i : A_i}, \qquad \rho m \overline{\overline{b.b}} = \sum_i \rho_i m_i \overline{b_i . b_i}, \tag{3}$$

et, avec ces notations, généralisant celles d'une Note précédente ([1]), on a

$$\Phi_i^* = \frac{m_i}{m}\left\{\frac{5}{\rho\,\overline{\overline{A:A}}}\mathbf{P}:\mathbf{A}_i + \frac{3}{\rho\,\overline{\overline{b.b}}}\mathbf{q}^*.\mathbf{b}_i + \frac{3}{2\rho}\mathbf{J}_i.\frac{\mathbf{W}_i}{\rho_i}\right\}. \tag{4}$$

6. La distribution définie par les Φ_i^* est dite distribution privilégiée et, pour elle, il vient

$$\mathbf{q} = \mathbf{q}^* + \sum_i h_i \mathbf{J}_i, \qquad \mathbf{q}^* = \sum_i n_i m_i \overline{\left(\frac{W_i^2}{2} - \frac{5}{3}\frac{m}{m_i}e\right)\mathbf{W}_i}, \tag{5}$$

h_i étant l'enthalpie spécifique du gaz d'espèce i. Ceci posé, l'hypothèse suivante est introduite, remplaçant celle de Fourier-Navier : *la distribution adaptée à la description macroscopique, dans l'approximation linéaire, des phénomènes irréversibles de transport dans un mélange de gaz monoatomiques, est la distribution privilégiée, laquelle réalise le minimum de la fonctionnelle d'écart* $\delta\sigma$.

7. Pour la distribution privilégiée, le premier membre de (2) s'identifie, à $O(\delta\sigma)$ près, avec le premier membre de l'équation de l'entropie puisque $\sigma = s + O(\delta\sigma)$ et que, comme on peut le montrer

$$\mathfrak{C} = \frac{\mathbf{q}^*}{T} + \sum_i s_i \mathbf{J}_i + O(\delta\sigma), \tag{6}$$

s_i étant l'entropie spécifique du gaz d'espèce i. De là résulte que les seconds membres doivent être identifiés, à $O(\delta\sigma)$ près, soit

$$\mathcal{O} = -\left\{\frac{\mathbf{P}:\mathbf{D}}{T} + \frac{\mathbf{q}.\nabla T}{T^2} + \frac{p}{T}\sum_i \frac{1}{\rho_i}\mathbf{d}_i.\mathbf{J}_i\right\} + O(\delta\sigma), \tag{7}$$

$\mathbf{D}$ étant le déviateur du tenseur de déformation et

$$\mathbf{d}_i = \nabla\left(\frac{n_i}{n}\right) + \left(\frac{n_i}{n} - \frac{\rho_i}{\rho}\right)\nabla(\operatorname{Log} p). \tag{8}$$

8. Il reste à expliciter $\mathcal{D}$; à $O(\delta\sigma)$ près c'est une forme quadratique des $\mathbf{P}$, $\mathbf{q}^*$, $\mathbf{J}_i$:

$$(9)\qquad \mathcal{D} = \frac{5k\{x\mathrm{A}\,;x\mathrm{A}\}}{\rho^2\left(\overline{\overline{\mathrm{A}:\mathrm{A}}}\right)^2}\mathbf{P}:\mathbf{P} + \frac{3k\{xb\,;xb\}}{\rho^2\left(\overline{\overline{b.b}}\right)^2}\mathbf{q}\cdot\mathbf{q} + \frac{3k}{2e\rho^2\overline{\overline{b.b}}}\sum_k\{xb\,;y\mathrm{w}\}_k\,\mathbf{q}.\mathbf{J}_k + \frac{3k}{4\rho^2e^2\left(\overline{\overline{b.b}}\right)^2}\sum_{k,l}\{y\mathrm{w}\,;y\mathrm{w}\}_{kl}\mathbf{J}_k.\mathbf{J}_l.$$

Les notations sont les suivantes : on pose $x_i = m_i/m$, $y_i = n/n_i$, et, par exemple :

$$(10)\qquad \{x\mathrm{A}\,;x\mathrm{A}\} = \sum_i\sum_j n_i n_j\,[x_i\mathbf{A}_i + x_j\mathbf{A}_j\,;x_i\mathbf{A}_i + x_j\mathbf{A}_j]_{i,j},$$

les $[\ \ ]_{i,j}$ ayant une signification classique ([2]), et les indices k et l précisant que $\mathbf{W}_i$ doit être remplacé par $\delta_{ik}\mathbf{W}_k$ et $\mathbf{W}_j$ par $\delta_{jl}\mathbf{W}_l$, où δ_{ik} et δ_{jl} sont des symboles de Kronecker. La comparaison des formules (7) et (9) permet de calculer $\mathbf{P}$, $\mathbf{q}^*$, $\mathbf{J}_i$ et, par suite, les coefficients de viscosité, conductibilité thermique, diffusion, mais il reste une incertitude sur le couplage entre les effets de diffusion et les effets thermiques.

(*) Séance du 6 mars 1961.

([1]) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 213.

([2]) F. D. Rossini, *Thermodynamics and physics of matter*, Princeton University Press, 1955, p. 220.

STATISTIQUE STELLAIRE. — *Utilisation des plus brillantes galaxies d'un amas comme indicateur de distance. Application.* Note (*) de M. **Jean-Philippe Massonie**, présentée par M. André Danjon.

Nous avons indiqué dans une Note précédente (1) une méthode d'estimation de la distance d'un amas en utilisant deux des plus brillantes galaxies d'un amas comme indicateur de distance. Nous donnons ici l'application à plusieurs amas, au moyen d'une solution asymptotique.

Supposons la distribution des magnitudes absolues de forme exponentielle

$$f(M) = \frac{1}{2\sigma} e^{-\frac{|M-\mu|}{\sigma}},$$

où μ est la moyenne et σ l'écart quadratique.

Nous appellerons x la variable réduite

$$x = \frac{M-\mu}{\sigma}$$

et l'on a

$$x = \frac{m-(\omega+\mu)}{\sigma}.$$

1. *Solution asymptotique.* — Nous devons maintenant calculer Ex_i; ce calcul se complique du fait des deux déterminations de $F(x)$.

En effet pour $x < 0$ on a

$$F(x) = \frac{1}{2} e^{x}$$

et pour $x > 0$

$$F(x) = 1 - \frac{1}{2} e^{-x}.$$

Posons, $\xi = \lambda F$ et $v = -\log \xi$ (les logarithmes utilisés sont les logarithmes népériens), il vient :

$$\text{pour } x < 0 : \quad x = -v - \log\frac{\lambda}{2};$$

$$\text{pour } x > 0 : \quad x = -\log 2\left(1 - \frac{e^{-v}}{\lambda}\right).$$

On a donc

$$Ex_i = \int_{-\infty}^{0} x_i \, dF(x_i) + \int_{0}^{+\infty} x_i \, dF(x_i)$$

et l'on montre que la deuxième intégrale est négligeable pourvu que λ tende vers l'infini. Alors

$$Ex_i = -\log\frac{\lambda}{2} - Ev$$

et pour λ tendant vers l'infini, φ a comme fonction de densité l'expression donnée par Cramer ([2]) :

$$j_m(v) = e^{-mv-e^{-v}}$$

et il vient

$$Ex_i = -\log\frac{\lambda}{2} - (C - S_m),$$

où $C \# 0{,}577$ est la constante d'Euler et

$$S_m = \sum_{i=1}^{m-1} \frac{1}{i}.$$

2. *Calcul pratique.* — Nous avons vu dans un travail précédent que nous avions avantage à prendre m le plus grand possible; on est cependant limité par le fait qu'on ne peut mesurer pratiquement que la magnitude des plus brillantes galaxies. On prendra donc la plus brillante et la cinquième plus brillante galaxie. Enfin il semble qu'il soit raisonnable d'adopter $\lambda = 200$ comme nombre moyen de galaxies par amas.

Il vient alors

$$K = \frac{Ex_1}{Ex_5} = \frac{\log\frac{\lambda}{2} + (C - S_1)}{\log\frac{\lambda}{2} + (C - S_5)} \# 1{,}35.$$

Rappelons la formule d'estimation

$$\widehat{\omega + \mu} = \frac{m_1 - K m_5}{1 - K}.$$

3. *Résultats.* — Le matériel utilisé est tiré d'un article de Humason, Mayall et Sandage ([3]) :

Amas de la Chevelure :

$$m_1 = 12{,}90, \qquad m_5 = 13{,}60,$$

ce qui donne

$$\widehat{\omega + \mu} = 15{,}6.$$

Amas de la Vierge :

$$m_1 = 9{,}2, \qquad m_5 = 9{,}9,$$

ce qui donne

$$\widehat{\omega + \mu} = 11{,}9.$$

Amas de Persée :

$$m_1 = 13{,}02, \qquad m_5 = 14{,}49.$$

ce qui donne

$$\widehat{\omega + \mu} = 18{,}7.$$

Remarque. — L'estimation du module de distance dépend comme nous l'avons vu de la valeur adoptée pour la moyenne de la distribution des magnitudes; c'est la raison pour laquelle nous donnons comme résultats la somme $\omega + \mu$, les valeurs adoptées pour μ étant très variables d'un auteur à l'autre.

Si nous adoptons $\mu = -15$ comme l'estime Bigay ([4]), on trouve pour l'amas de la Chevelure :

$$\hat{\omega} = 30,6.$$

Or Zwicky indique ([5]) un résultat de Stebbins donnant 30,7 comme module de distance du même amas. Mais une telle comparaison n'a de sens que si elle porte sur une série d'amas.

(*) Séance du 27 février 1961.
([1]) J. P. MASSONIE, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1426.
([2]) CRAMER, *Mathematical methods of statistics*, Princeton, University Press, 1945, p. 374.
([3]) HUMASON, MAYALL et SANDAGE, *Astr. J.*, 61, 1956, p. 97.
([4]) BIGAY, *Ann. Astrophys.*, 14, 1951, p. 319.
([5]) ZWICKY, *Morphological Astronomy*, Springer, 1957, p. 37.

(*Observatoire de Marseille.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Formulation quaternionique de la théorie de la toupie non relativiste.* Note (*) de M. **Francis Halbwachs**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les états de la toupie sont représentés sur l'hypersphère de rayon 1 dans l'espace euclidien à quatre dimensions et repérés par des paramètres quaternioniques. La théorie est invariante sous le groupe des rotations quadridimensionnelles. On donne les opérateurs infinitésimaux de ce groupe sous forme quaternionique.

La théorie « tétradique » des particules élémentaires ([1]) considérée à l'approximation non relativiste, associe à chaque état classique de la particule, considérée comme une toupie à symétrie sphérique, l'orientation relative d'un trièdre mobile et d'un trièdre fixe, autrement dit une *rotation* Ω. On sait que toute rotation peut être associée à un point (à deux points opposés) de *l'hypersphère* S_3 *de rayon* 1 *dans l'espace euclidien à quatre dimensions* ([2]). On peut alors considérer l'évolution de la toupie classique comme *le mouvement d'un point sur* S_3. On peut établir que l'énergie cinétique s'exprime par $T = (1/2)\, I g_{rs} \dot{\omega}^r \dot{\omega}^s$, ω^r étant les paramètres repérant sur S_3 la rotation Ω, I le moment d'inertie, et g_{rs} la métrique de S_3. On peut alors traiter toute la quantification de la même manière que pour le point sans dimension dans l'espace ordinaire, en introduisant des « fonctions d'onde » étendues sur S_3, mais en tenant compte de ce qu'on est ici sur une variété riemannienne.

Si les colonnes (a) et (b) représentent le trièdre fixe et le trièdre mobile, et si $(b) = \Omega(\omega^r)(a)$, la théorie est invariante sous une rotation $\Omega(\alpha_1^r)$ du système fixe et une rotation indépendante $\Omega(\alpha_2^r)$ du système mobile, c'est-à-dire sous la transformation

$$\Omega(\omega') = \Omega(\alpha_2)\,\Omega(\omega)\,\Omega^{-1}_{(\alpha_1)}. \tag{1}$$

Cette équation matricielle définit implicitement les expressions

$$\omega'^r = f^r(\omega^s, \alpha_1^i, \alpha_2^j)$$

des nouveaux paramètres ω'^r en fonction des anciens ω^s et des constantes arbitraires α_1^i et α_2^j, soit une transformation ponctuelle sur S_3 qui doit laisser la théorie invariante.

On sait qu'à chaque rotation Ω on peut associer un *quaternion unimodulaire* Q, le groupe SO_3 des Ω étant homomorphe au groupe $\mathcal{Q}$ des Q, avec $SO_3 = \mathcal{Q}(\mathcal{Q}/\mathcal{C})$ ($\mathcal{C}$ étant le *centre* de $\mathcal{Q}$). Chaque point de S_3 correspond à un quaternion Q et la correspondance est biunivoque et bicontinue. D'autre part, si l'on associe à chaque quaternion A la colonne

$$[A] = \begin{pmatrix} a_0 \\ a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} \quad \text{avec} \quad a_0^2 + a_1^2 + a_2^2 + a_3^2 = 1$$

où les a sont les coordonnées du point figuratif de S_3, on sait qu'on peut associer à un quaternion Q une *matrice quaternionique à gauche* L (Q) et une *matrice quaternionique à droite* R (Q) définies par L (Q) [A] = [A, Q] et $[A]^T R(Q) = [QA]^T$ quel que soit A. Ces matrices s'expriment en fonction des paramètres x_0, x_1, x_2, x_3 de Q par les formules

$$L(Q)=\begin{pmatrix} x_0 & -x_1 & -x_2 & -x_3 \\ x_1 & x_0 & -x_3 & x_2 \\ x_2 & x_3 & x_0 & -x_1 \\ x_3 & -x_2 & x_1 & x_0 \end{pmatrix}, \qquad R(Q)=\begin{pmatrix} x_0 & x_1 & x_2 & x_3 \\ -x_1 & x_0 & -x_3 & x_2 \\ -x_2 & x_3 & x_0 & -x_1 \\ -x_3 & -x_2 & x_1 & x_0 \end{pmatrix}.$$

Toute matrice R (Q) commute avec toute matrice L (Q′), et l'on a [3] pour un quaternion A :

$$[Q'AQ^{-1}] = L(Q')R(Q)[A].$$

Ainsi si nous choisissons comme paramètres ω d'une rotation Ω les coordonnées cartésiennes a_0, a_1, a_2, a_3 dans R_4 du point de S_3 qui la représente, et qui définit aussi un quaternion unimodulaire A, la relation (1) s'écrit $A' = Q_2 A Q_{-1}^{1}$ c'est-à-dire

$$(2) \qquad [A'] = [Q_2 A Q_1^{-1}] = L(Q_2)R(Q_1)[A]$$

Si l'on rapporte les quaternions à la base I, U_1, U_2, U_3 :

$$U_i U_j = -\delta_{ij} + \varepsilon_{ijk} U_k,$$

on sait qu'on a pour tout quaternion unimodulaire Q : $Q^{-1} U_i Q = \Omega_{ij} U_j$, Ω_{ij} étant la rotation associée à Q. Ceci permet de montrer que les transformations de la forme (2) qui constituent le groupe d'invariance G de la théorie, balaient *tout le groupe* SO_4 *des rotations à 4 dimensions*, et qu'on a $G = SO_4/\mathcal{C}$.

Les matrices quaternioniques de base Li et Ri correspondant aux quaternions de base U_i [4] permettent de construire les *opérateurs infinitésimaux du groupe d'invariance* G : si l'on considère des déplacements infinitésimaux α_i, α'_i sur S_3 :

$$Q_1 = I + \alpha_i U_i, \qquad Q_2 = I + \alpha'_i U_i,$$

on a

$$L(Q_2)R(Q_1) = I + \alpha_i R_i + \alpha'_i L_i, \qquad \delta x_\mu = (\alpha_i R_i + \alpha'_i L_i)_{\mu\nu} x_\nu$$

et la variation d'une fonction quelconque F (x) définie continue sur S_3 est

$$\delta F = (\alpha_i \delta_i + \alpha'_i \delta'_i) F,$$

avec

$$\delta_i = x_\nu (R_i)_{\mu\nu} \frac{\partial}{\partial x_\mu}, \qquad \delta'_i = x_\nu (L_i)_{\mu\nu} \frac{\partial}{\partial x_\mu}.$$

La forme explicite de L_i et R_i fournit les relations de commutation

$$(\partial_i \partial_j - \partial_j \partial_i) = 2\varepsilon_{ijk}\partial_k, \qquad \partial'_i \partial'_j - \partial'_j \partial'_i = 2\varepsilon_{ijk}\partial_k, \qquad \partial_i \partial'_j - \partial'_j \partial_i = 0,$$
$$\partial_i \partial_i = \partial'_i \partial'_i = \partial^2, \qquad \partial_i \partial^2 - \partial^2 \partial_i = \partial'_i \partial^2 - \partial^2 \partial'_i = 0$$

et l'expression de l'opérateur ∂^2 :

$$\partial^2 = x_\mu x_\mu \frac{\partial}{\partial x_\nu} \frac{\partial}{\partial x_\nu} - 3 x_\mu \frac{\partial}{\partial x_\mu} - x_\mu x_\nu \frac{\partial}{\partial x_\mu} \frac{\partial}{\partial x_\nu}.$$

Celui-ci n'est autre que la *laplacien sphérique sur* S_3. Ses fonctions propres (5), qui sont à la base de la quantification du rotateur sont les *fonctions sphériques d'ordres successifs sur* S_3.

(*) Séance du 27 février 1961.

(1) HILLION et VIGIER, *Nuovo Cimento*, 18, 1960, p. 209.

(2) LOCHAK, *Thèse*, Paris, 1959.

(3) W. W. LEMMON, *Publ. Tulane Univ.*, New-Orleans, 1955.

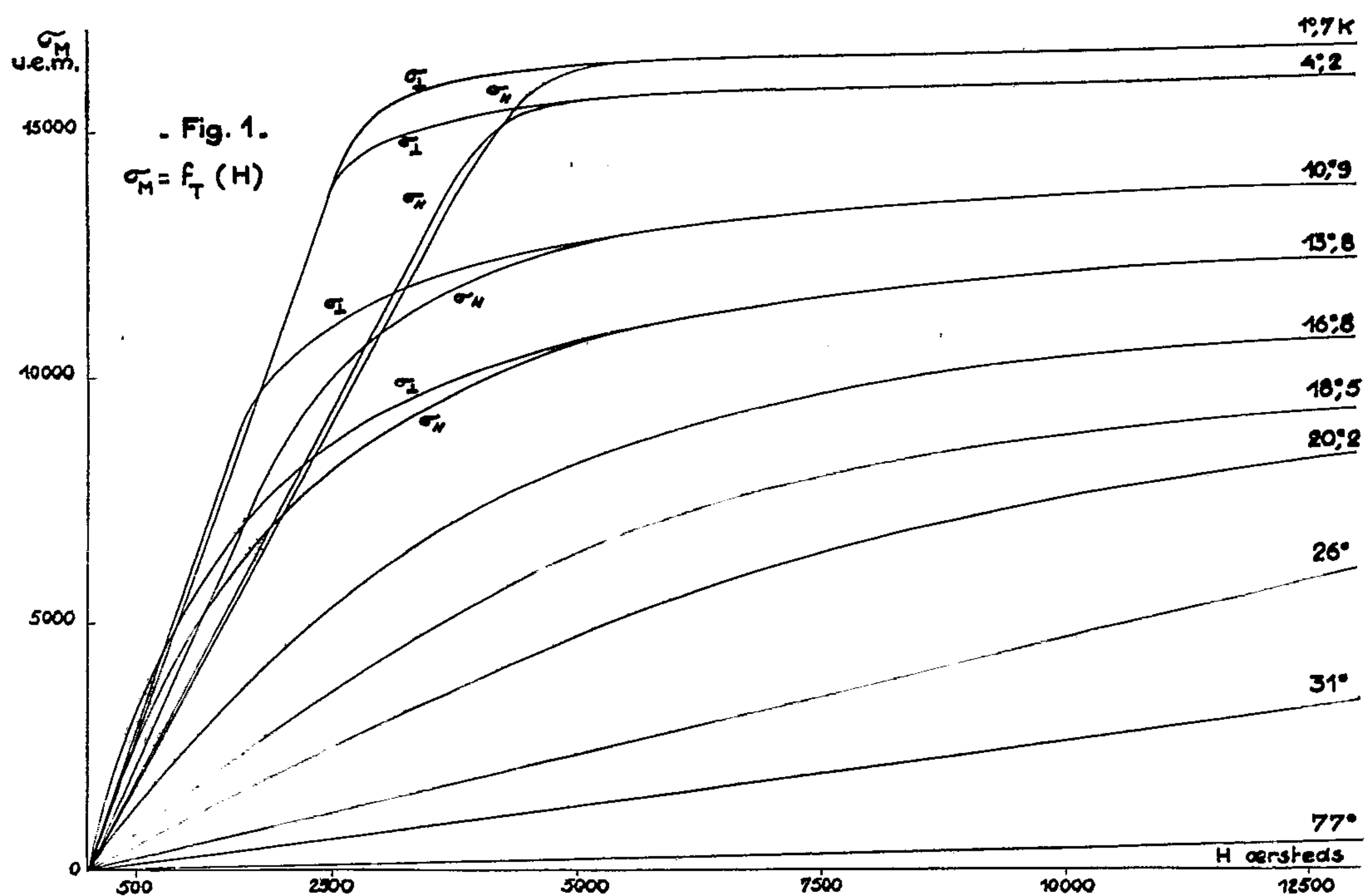
(4) HALBWACHS, HILLION et VIGIER, *Ann. Inst. Poincaré*, 16, 1959, p. 115.

(5) HILLION et VIGIER, *Ann. Inst. Poincaré*, 16, 1959, p. 161.

MAGNÉTISME. — *Aimantations principales du chlorure chromique.* Note (*) de MM. **Henri Bizette**, **Claude Terrier** et **Aimé Adam**, présentée par M. Gaston Dupouy.

La détermination des aimantations principales d'un monocristal rhomboédrique de chlorure chromique nous a permis de lever la contradiction qui semblait exister entre les données récentes fournies par la diffraction neutronique [1] et les anciennes mesures magnétiques effectuées sur des poudres [2].

La substance est magnétiquement isotrope au-dessus de la température $T_\lambda = 16°,8$ d'anomalie de la chaleur spécifique [3], la susceptibilité molaire suivant au-dessus de 60° K la loi de Curie-Weiss : $\chi_M = 1,90/(T-29)$. Au-dessous de T_λ la substance devient anisotrope dans les champs inférieurs à 5 250 Oe. Les courbes donnant, à champ constant ($<$ 5 250 Oe), les



aimantations $\sigma_{\parallel}$ et $\sigma_{\perp}$ en fonction de T (*fig.* 2) présentent, pour certaines températures T_N, des maximums situés sur une même courbe σ_{max} = fonction décroissante de T_N (courbe C).

Aux températures de l'hélium liquide les aimantations $\sigma_{\parallel}$ et $\sigma_{\perp}$ sont proportionnelles au champ jusqu'au voisinage de la saturation (*fig.* 1); à 1°,7 la valeur du moment, atteinte dans un champ de 12 500 Oe, est égale à 16 700 u. é. m., très proche de celle (16 800 u. é. m.) correspondant à un blocage parfait des moments orbitaux.

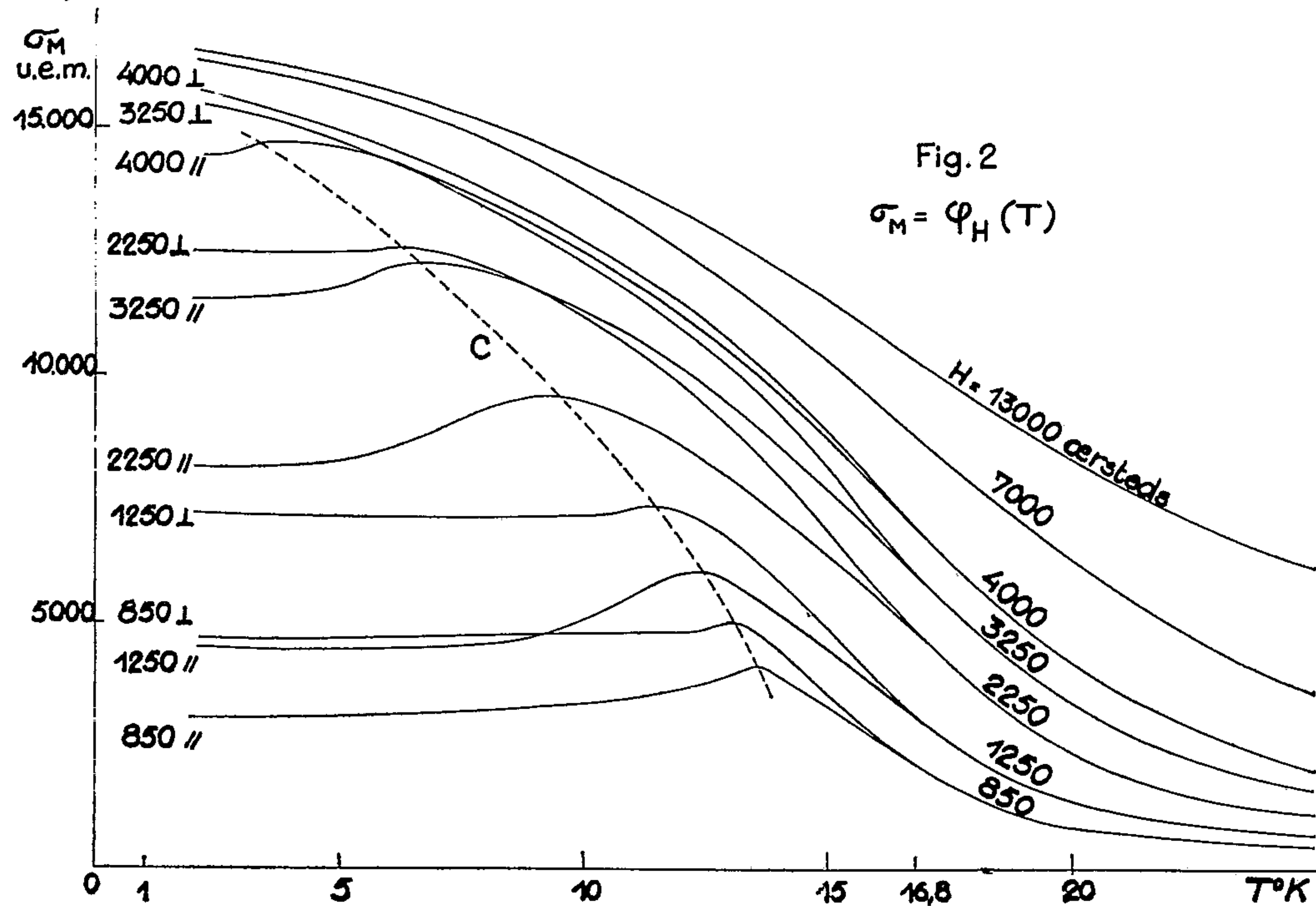


Fig. 2

$\sigma_M = \varphi_H(T)$

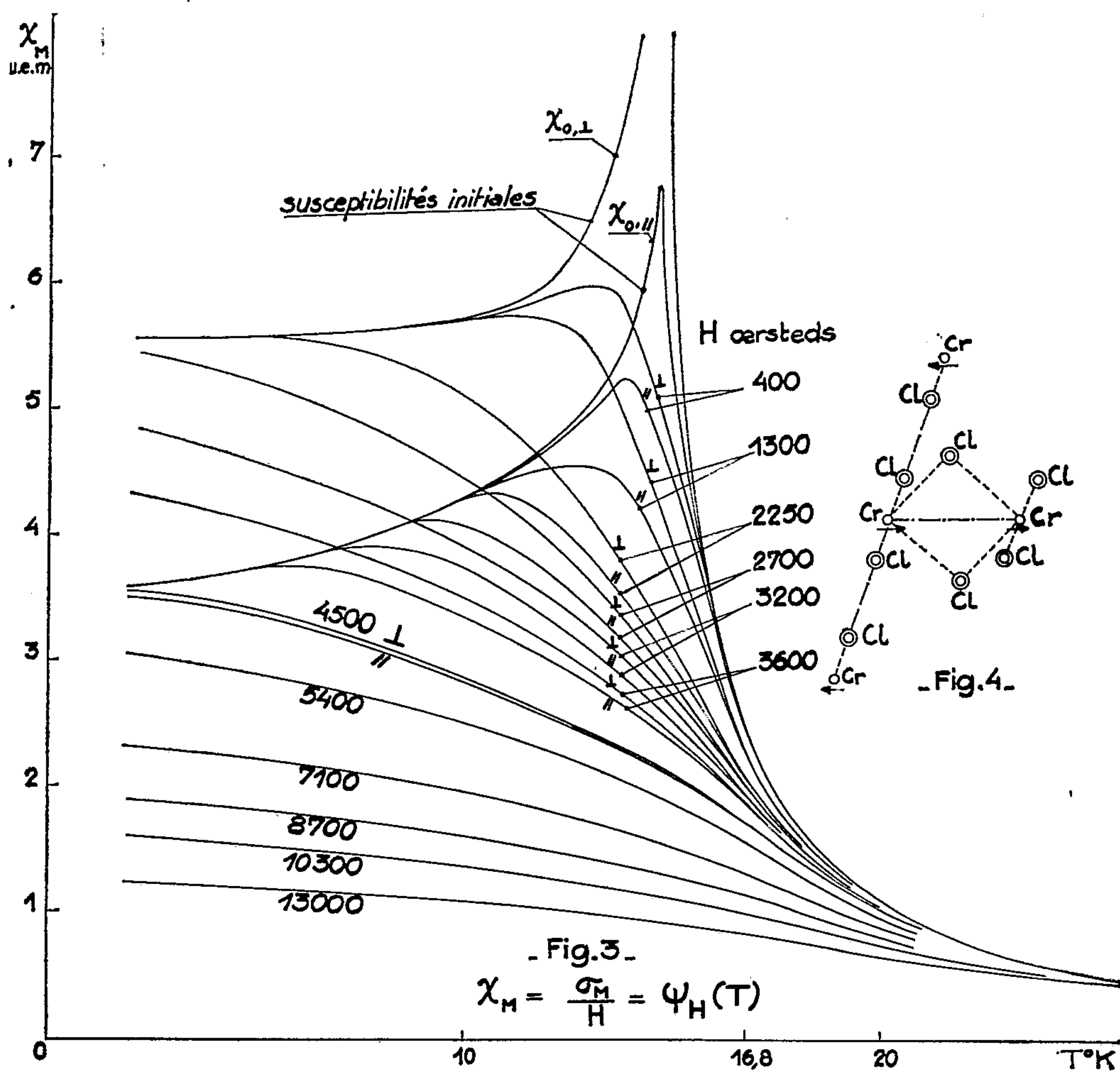


Fig. 3

$\chi_M = \frac{\sigma_M}{H} = \psi_H(T)$

Le cristal est formé de couches superposées, normales à l'axe ternaire, chaque couche comprenant un plan d'ions chromiques disposé entre deux plans d'ions Cl^- ([4]). La diffraction des neutrons montre qu'à champ nul les moments magnétiques des ions chromiques d'une couche donnée, sont, au-dessous de T_N, parallèles entre eux et antiparallèles à ceux des ions des couches adjacentes. Par un ion chromique donné passent une ou deux chaînes infinies —Cr^{3+}—Cl^-—Cl^-—Cr^{3+}—Cl^-—Cl^-—Cr^{3+}. Les moments des ions Cr^{3+} de ces chaînes se couplent antiparallèlement suivant une même direction, vraisemblablement parallèle au plan des couches. On peut envisager que chaque couche se trouve formée de « molécules doubles » parallèles Cr_2Cl_6, dans lesquelles les moments magnétiques des ions chromiques sont parallèles entre eux (*fig.* 4); chaque molécule d'une couche se trouve alors liée à une molécule de chaque couche adjacente suivant la chaîne normale à la droite qui joint les deux ions chromiques de la molécule envisagée. L'application d'un champ magnétique déplace vers les basses températures la température T_N à laquelle ces liaisons apparaissent.

(*) Séance du 6 mars 1961.

(1) J. W. Cable, M. K. Wilkinson et E. O. Wollan, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 4, fasc. 3, 1959, p. 184.

(2) H. R. Woltjer, *Leiden Comm.*, 173 *b*, 1925; H. R. Woltjer et H. Kammerlingh Onnes, *Leiden Comm.*, 173 *c*, 1925; W. J. de Haas, B. S. Schultz et Miss Koolhaas, *Physica*, 7, n° 1, 1940; C. Starr, F. Bitter et A. R. Kaufmann, *Phys. Rev.*, 58, 1940, p. 977.

(3) G. T. Anderson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 1937, p. 488; Trapeznikova, Shubnikov et Miljutin, *Phys. Z. Sowjet-Union*, 9, 1936, p. 237; N. Hansen et M. Griffel, *J. Chem. Phys.*, 28, fasc. 5, 1958, p. 902.

(4) N. Wooster, *Z. Kristal.*, 74, 1924, p. 363.

ÉLECTRONIQUE. — *Sur le calcul des paramètres d'un quadripôle par la méthode des graphes à nœud nul.* Note (*) de MM. **Yutze Chow** et **Étienne Cassignol**, transmise par M. Charles Camichel.

Les auteurs proposent une nouvelle méthode d'analyse d'un quadripôle basée sur l'utilisation des graphes à nœud nul. La méthode indiquée est ensuite appliquée à l'étude d'un amplificateur à transistor à contre-réaction série.

Dans un précédent article ([1]), nous avons proposé une méthode de calcul des paramètres d'un quadripôle basée sur l'utilisation des graphes de transfert. L'emploi des « graphes à nœud nul » décrits dans une Note antérieure ([2]) permet d'apporter une simplification sensible à l'analyse d'un quadripôle.

En effet, les graphes de transfert peuvent conduire comme nous l'avons déjà montré ([1]) à un type de diagramme ne permettant pas l'évaluation directe de la transmittance entre deux nœuds considérés.

L'avantage des graphes à nœud nul réside dans le fait que tout nœud d'un graphe peut être considéré comme une source.

Le graphe à nœud nul le plus général pour un système de n équations à $n+2$ variables se présente comme indiqué par la figure 1.

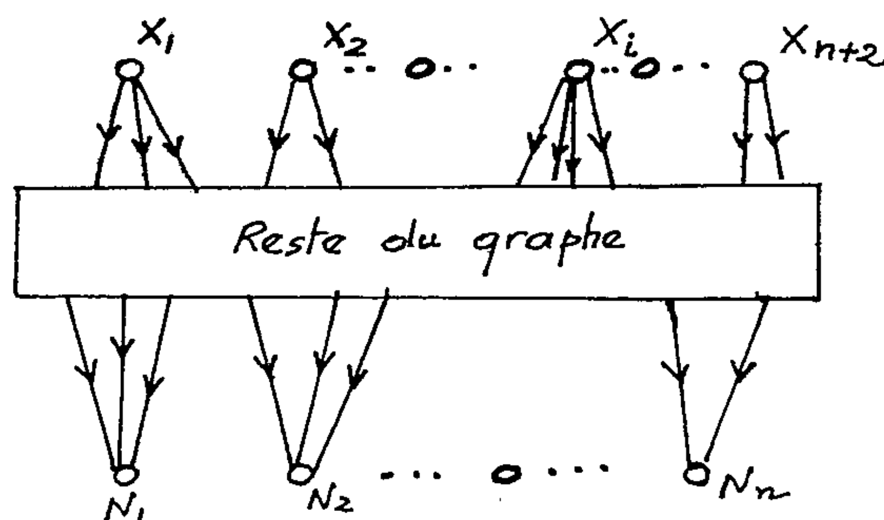


Fig. 1.

Le calcul de tout paramètre d'un quadripôle implique la nullité d'une des variables du système.

Supposons que nous désirions évaluer t_{jk} défini par

$$t_{jk}=\left(\frac{x_j}{x_k}\right)_{x_i=0}.$$

Égaler la variable x_i à zéro, revient à supprimer toutes les branches divergeant du nœud x_i. On est ainsi ramené à évaluer le rapport de deux variables pour un système de n équations pour $n+1$ inconnues et ceci sans opérer aucune transformation du diagramme quelles que soient les variables x_j, x_k et x_i. Un exemple d'application à un circuit relativement

simple permet d'illustrer la méthode proposée. Le problème consiste à déterminer les paramètres hybrides équivalents h'_{11}, h'_{12}, h'_{21}, h'_{22} d'un amplificateur à transistor à contre-réaction série (*fig.* 2) en fonction des paramètres de l'amplificateur sans contre-réaction (h_{11}, h_{12}, h_{21}, h_{22}). En utilisant les notations de la figure 2, les relations définissant les paramètres h'_{11}, h'_{12}, h'_{21}, h'_{22} s'écrivent

$$v_e = h'_{11}\, i_1 + h'_{12}\, v_s,$$
$$i_2 = h'_{21}\, i_1 + h'_{22}\, v_s.$$

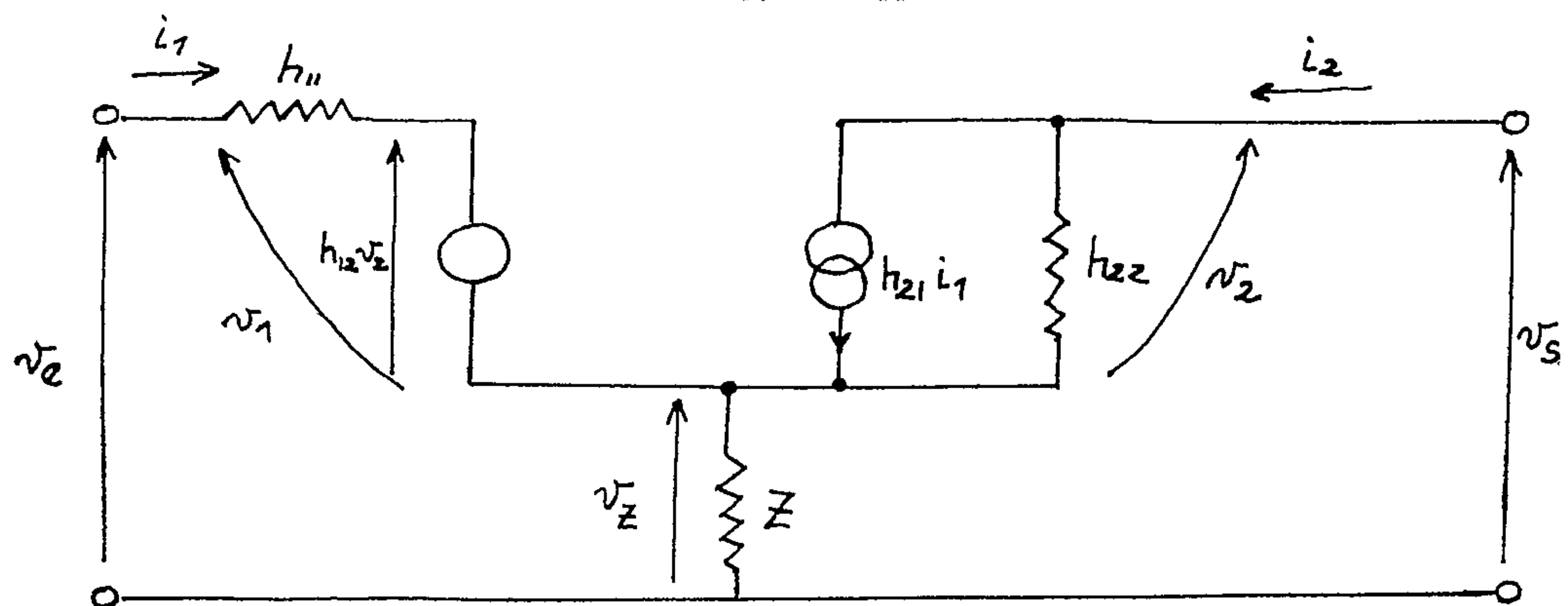


Fig. 2.

Le graphe à nœud nul de la figure 3 se déduit tres simplement de la figure 2. Les paramètres h'_{12} et h'_{22} sont définis par les relations

$$h'_{12} = \left(\frac{v_e}{v_s}\right)_{i_1=0} \qquad \text{et} \qquad h'_{22} = \left(\frac{i_2}{v_s}\right)_{i_1=0}.$$

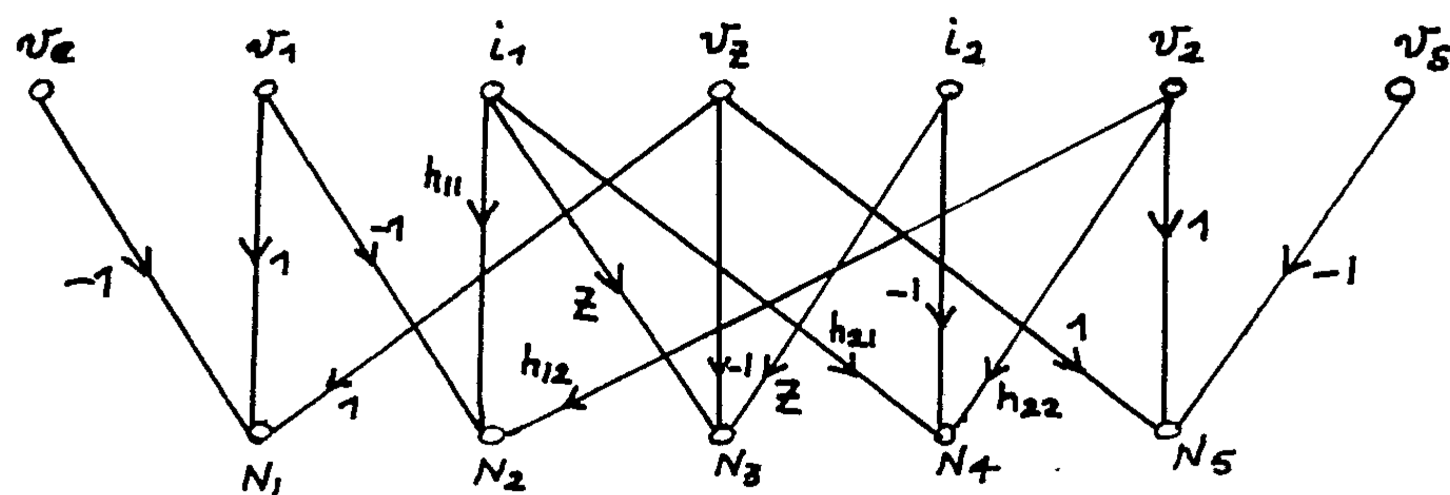


Fig. 3.

Par suite, le calcul de h'_{12} et h'_{22} doit s'effectuer en faisant $i_1 = 0$ et en choisissant v_s comme nœud source. Le graphe de la figure 3 est alors transformé en un graphe de Coates comme indiqué par la figure 4 en faisant coïncider respectivement les nœuds (v_e, N_1), (v_1, N_2), (v_z, N_3), (i_2, N_4) et (v_2, N_5).

A partir de la figure 4, on obtient, en appliquant la relation de Coates :

$$h'_{12} = \frac{h_{12} + Z h_{22}}{1 + Z h_{22}} \qquad \text{et} \qquad h'_{22} = \frac{h_{22}}{1 + Z h_{22}}.$$

Les deux paramètres h'_{11} et h'_{21} se calculeraient de la même façon. Une variante de la méthode proposée consisterait à transformer le graphe à nœud nul en un graphe de Mason.

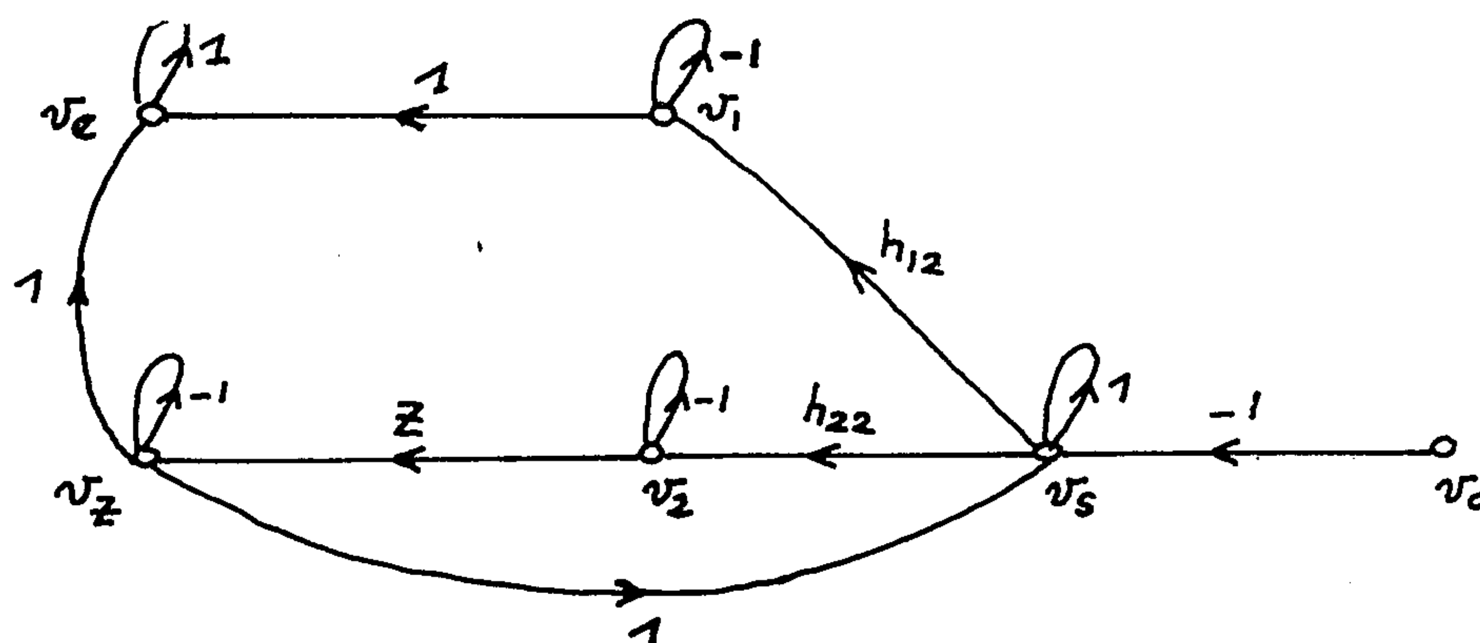


Fig. 4.

(*) Séance du 6 mars 1961.
([1]) E. CASSIGNOL et Y. CHOW, *Onde électrique*, septembre 1960.
([2]) Y. CHOW et É. CASSIGNOL, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1365.

(*Division d'Électronique,*
Institut technologique de l'Aéronautique de Sao-José-dos-Campos, S. P., Brésil.)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Critère nécessaire de stabilité pour un système toroïdal hydromagnétique en pression scalaire.* Note (*) de M. **Claude Mercier**, présentée par M. Francis Perrin.

On établit un critère nécessaire de stabilité pour les systèmes toroïdaux hydromagnétiques en pression scalaire. Le critère provient de l'étude des déplacements localisés au voisinage des surfaces à pression constante sur lesquelles les lignes magnétiques ne sont pas « ergodiques ».

L'équilibre et le mouvement d'un plasma d'électrons et d'ions positifs peuvent être décrits sous certaines conditions par les équations hydromagnétiques qui, pour l'équilibre, prennent la forme

$$\vec{J} \wedge \vec{B} = \operatorname{grad} p,$$
$$\operatorname{div} \vec{B} = 0,$$
$$\vec{J} = \operatorname{rot} \vec{B}$$

Il existe des solutions de ce système telles que les surfaces S à pression constante $p =$ Cte soient des surfaces toroïdales emboitées sur lesquelles les lignes magnétiques et les lignes de courant sont tracées et sont en général « ergodiques ». Dans ce travail, l'étude de la stabilité de ces équilibres vis-à-vis des déplacements localisés au voisinage des surfaces S a été faite et conduit à un critère nécessaire, qui, s'il n'est pas suffisant, est cependant très sévère et difficilement vérifié dans la plupart des équilibres toroïdaux de plasma. Le cas particulier de la symétrie de révolution a déjà été traité par l'auteur (1).

Partant du principe d'énergie développé par Bernstein (2) on met en évidence des surfaces S^0 particulières qui forment un ensemble dense où les lignes magnétiques sont fermées.

Sur ces surfaces, la transformation rotationnelle caractérisée par la quantité $\iota/2\pi$, constante sur S, prend des valeurs rationnelles. Elles interviennent en tant que surfaces singulières dans la solution des équations différentielles magnétiques (3)

$$\vec{B} \nabla r = s,$$

où s est une fonction scalaire donnée sur un tore. En effet sur S^0 cette équation n'a en général pas de solution.

La minimisation du principe d'énergie est alors faite au voisinage de ces surfaces S^0 en utilisant en particulier le théorème suivant :

$$\frac{\displaystyle\int_{-1}^{+1} x^2 y'^2 \, dx}{\displaystyle\int_{-1}^{+1} y^2 \, dx} > \frac{1}{4}$$

pour toutes fonction $y(x)$ s'annulant à $\pm$ 1, constantes ainsi que ses dérivées. Sa valeur 1/4 pouvant être approchée d'aussi près qu'on veut sans toutefois atteindre la borne 1/4.

Le critère obtenu doit s'appliquer à chaque surface S_0 et prend en général des valeurs non continues pour des surfaces S_0 voisines, dépendant du nombre de petits tours autour du tore que la ligne magnétique fait avant de se refermer. Si ce nombre tend vers l'infini, le critère prend une forme plus simple et donne des valeurs continues sur les surfaces S. La condition nécessaire de stabilité s'écrit alors

$$\frac{1}{4\int_S B^2 \frac{dS}{|\operatorname{grad} p|^3}}\left[\frac{1}{p'^2}\frac{d\frac{\iota}{2\pi}}{dp} - 2\int_S \vec{J}.\vec{B}\frac{dS}{|\operatorname{grad} p|^3}\right]^2 - 2\int_S (\vec{J}\wedge\vec{n})(\vec{B}\nabla)\vec{n}\frac{dS}{|\operatorname{grad} p|^3} > 0,$$

où

$$\frac{\iota}{2\pi}(p) = \frac{\partial\bar{\Psi}}{\partial\Psi}, \qquad p' = \frac{\partial p}{\partial\Psi};$$

$\partial\bar{\Psi}$, flux de $\vec{B}$ entre deux surfaces p voisines le long d'une ligne fermée faisant un petit tour et pas de grand tour;

$\partial\Psi$, flux de $\vec{B}$ entre deux surfaces p voisines le long d'une ligne fermée faisant un grand tour;

$\vec{n}$ le vecteur unité normal à la surface.

(*) Séance du 6 mars 1961.

(1) C. MERCIER, *Fusion nucléaire*, 1, 1960, p. 47.

(2) I. B. BERNSTEIN, E. A. FRIEMAN, M. D. KRUSKAL et M. R. KULSRUD, *Proc. Roy. Soc.*, A 244, 1958, p. 17.

(3) W. A. NEWCOMB, *Physics of Fluids*, 2, 1959, p. 362.

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Calculs d'intensité et de largeur de bandes infrarouges de liquides à partir de mesures de dispersion.* Note (*) de Mmes **Mireille Cameo** et **Josette Vincent-Geisse**, présentée par M. Jean Lecomte.

A partir de mesures de dispersion effectuées précédemment, au voisinage et à l'intérieur de bandes d'absorption infrarouges de liquides, on déduit par plusieurs procédés l'intensité et la largeur de ces bandes. Application au chloroforme, au tétrachlorure de carbone, au tétrachloro-1.1.2.2 éthane et au sulfure de carbone.

Théorie. — A l'intérieur d'une bande d'absorption, l'indice de réfraction complexe s'écrit $N = n - j\varkappa$, où n représente l'indice de réfraction et $\varkappa$ l'indice d'absorption. Le coefficient d'absorption k est égal à $4\pi\varkappa\nu$, ν étant le nombre d'ondes de la radiation considérée, et l'intensité A de la bande se définit par $A = \int_{\text{bande}} k\, d\nu = 4\pi \int_{\text{bande}} \varkappa\nu\, d\nu$. La théorie classique de l'oscillateur amorti nous fournit les formules de Ketteler-Helmholtz qui nous permettent, moyennant quelques hypothèses, de calculer A à partir de la mesure de n.

Au voisinage d'une bande d'absorption, on a

$$(1)\quad \begin{cases} n^2 - \varkappa^2 = n_0^2 + \dfrac{D\nu_0^2(\nu_0^2-\nu^2)}{(\nu_0^2-\nu^2)^2+\Gamma\nu_0^2\nu^2}, \\[2ex] 2n\varkappa = \dfrac{D\Gamma\nu_0^2\nu}{(\nu_0^2-\nu^2)^2+\Gamma\nu_0^2\nu^2}; \end{cases}$$

ν_0 représente la fréquence de résonance de la substance dans l'état considéré; n_0 la valeur qu'aurait l'indice en l'absence de la bande ν_0, D et Γ sont des constantes sans dimension reliées à l'intensité A et à la largeur 2Δ de la bande.

Pour calculer A, on intègre la relation donnant $2n\varkappa$ en supposant $\nu \sim \nu_0$ et $n \sim n_0$ en moyenne. On obtient alors

$$(2)\quad \begin{cases} n^2 - \varkappa^2 = n_0^2 + \dfrac{n_0 A(\nu_0^2-\nu^2)}{\pi^2[(\nu_0^2-\nu^2)^2+4\Delta^2\nu^2]}, \\[2ex] 2n\varkappa = \dfrac{2n_0 A\,\Delta\nu}{\pi^2[(\nu_0^2-\nu^2)^2+4\Delta^2\nu^2]}. \end{cases}$$

La mesure de n et $\varkappa$ permet donc, en principe, de calculer A et Δ. De plus, des simplifications sont possibles en général. Nous envisagerons plusieurs cas.

1° *Mesure de n et de $\varkappa$ à l'intérieur même de la bande :* $\nu \sim \nu_0$

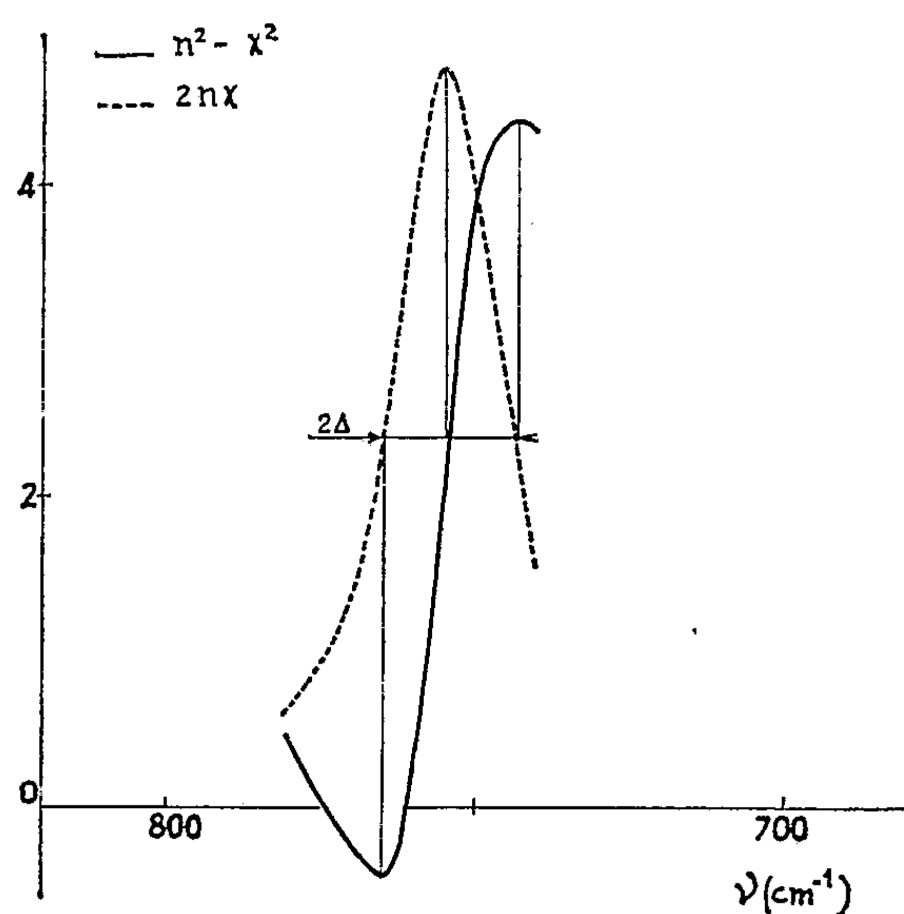
$$(3)\quad \begin{cases} n^2 - \varkappa^2 = n_0^2 + \dfrac{n_0 A}{2\nu_0\pi^2}\,\dfrac{\nu_0-\nu}{(\nu_0-\nu)^2+\Delta^2}, \\[2ex] 2n\varkappa = \dfrac{n_0 A}{2\nu_0\pi^2}\,\dfrac{\Delta}{(\nu_0-\nu)^2+\Delta^2}. \end{cases}$$

Ces formules nous donnent les courbes classiques symétriques dont la figure tracée à partir des valeurs n et $\varkappa$ du chloroforme (³) nous fournit un exemple.

D'après la définition, Δ est la demi-largeur à mi-hauteur de la courbe $2n\varkappa$. Au maximum, $\nu=\nu_0$ et $n=n_0$, nous avons

$$\varkappa_M=\frac{A}{4\nu_0\pi^2\Delta} \qquad (4)$$

et cette formule nous permet de calculer A puisque nous connaissons Δ.



2° *Mesure de n au voisinage de la bande.* — Dans ce cas, n n'est connu qu'en dehors de la zone d'absorption forte, Δ et $\varkappa$ sont négligeables, n reste voisin de n_0. On obtient alors

$$n-n_0=\frac{A}{2\pi^2(\nu_0^2-\nu^2)} \qquad (5)$$

et enfin, si l'on se place au voisinage immédiat de la bande, $\nu\sim\nu_0$, on a

$$n-n_0=\frac{A}{4\pi^2\nu_0(\nu_0-\nu)}. \qquad (6)$$

En portant sur un graphique n en fonction de $1/(\nu_0-\nu)$, on obtient une droite dont la pente nous donne la valeur de A.

Application a quelques liquides. — Les mesures de n et $\varkappa$, à l'intérieur des bandes, ont été effectuées par réflexion par l'une d'entre nous et les résultats exposés dans une Note précédente (³). La méthode 1° [formule (4)] nous a permis de déterminer A pour les fortes bandes voisines de CCl_4 (762 et 784 cm^{-1}), la bande de 760 cm^{-1} de $CHCl_3$ et la bande à 1520 cm^{-1} de CS_2. Dans le cas du tétrachloroéthane, où les bandes ne sont pas suffisamment intenses pour permettre la mesure de $\varkappa$, une approxi-

mation sur la courbe de l'indice de réfraction nous donne une valeur de A approchée pour les bandes situées à 798, 756 et 740 cm^{-1}.

Les valeurs de n au voisinage des bandes, mesurées par la méthode interférentielle, ont été données dans des publications antérieures [1], [2], [3]. Le groupe de bandes de $C_2H_2Cl_4$ ne peut être décomposé et nous n'obtenons que la somme des intensités [2]. L'application de la méthode 2° à CCl_4 présente quelques difficultés à cause de l'existence de deux bandes voisines; nous calculons d'abord l'intensité globale des deux bandes, puis ensuite l'intensité de chacune d'entre elles en prenant deux termes de la forme (6). Dans le cas du chloroforme, enfin, l'intensité de la grande bande de 759 cm^{-1} se calcule sans difficulté, celle de 668 cm^{-1}, au contraire, s'obtient en prenant deux termes et la précision relative du résultat est moindre.

Le tableau ci-dessous résume les résultats obtenus. Nous voyons que l'accord est excellent, compte tenu de la précision des mesures, entre les résultats fournis par les deux méthodes.

		Méthode I.		Méthode II.
	ν_0.	Δ (cm^{-1}).	A (cm^{-2}).	A (cm^{-2}).
CCl_4	784	8	3,2 . 10^5	3,2 . 10^5
	762	9	2,6 »	2,5 »
$CHCl_3$	759	10,5	4,2 »	4,0 »
	668	-	-	0,07 »
$C_2H_2Cl_4$	801	8	1,4 »	2,2 »
	795			
	756	5	0,15 »	
	740	6,5	0,65 »	
CS_2	1520	26	22 »	-

Conclusion. — Les deux procédés décrits ici, pour le calcul de l'intensité d'une bande s'appliquent seulement à des bandes très fortes, et se montrent précieux dans ce cas précisément où les méthodes par absorption deviennent inapplicables.

D'autre part, nous voyons que les hypothèses à la base de la théorie classique nous fournissent des résultats en assez bon accord avec ceux de l'expérience, malgré la très forte intensité des bandes considérées.

(*) Séance du 6 mars 1961.

[1] J. Vincent-Geisse et J. Lecomte, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 577; *Revue d'Optique*, 37, 1958, p. 295.

[2] J. Vincent-Geisse et J. A. Ladd, *Spectrochimica Acta* (sous presse).

[3] M. Cameo, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1434.

(*Laboratoire de Recherches physiques, Sorbonne.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Bandes énergétiques électroniques des alliages partiellement désordonnés.* Note (*) de MM. **Aretin Corciovei** et **Dan Grecu**, transmise par M. Horia Hulubei.

On étudie l'influence du paramètre d'ordre sur les bandes énergétiques des alliages binaires.

Considérons un alliage binaire cubique centré, avec un nombre égal d'atomes A et B. Le réseau peut être divisé en deux sous-réseaux, l'un formé par les sommets des cubes et l'autre par les centres des cubes. Désignons par $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$, $\vec{a}_3$ les vecteurs d'un cube élémentaire. Alors le premier sous-réseau sera décrit par les vecteurs $\vec{r}_i = m_1\vec{a}_1 + m_2\vec{a}_2 + m_3\vec{a}_3$ et le second par $\vec{r}_j = (m_1 + 1/2)\vec{a}_1 + (m_2 + 1/2)\vec{a}_2 + (m_3 + 1/2)\vec{a}_3$, où m_1, m_2, m_3 sont des nombres entiers. Dans le cas de l'ordre parfait les atomes A (B) occupent les nœuds $\vec{r}_i\,(\vec{r}_j)$ du premier (second) sous-réseau et les électrons libres se déplacent dans le champ périodique

$$U_0(\vec{r}) = \sum_i U_A(\vec{r} - \vec{r}_i) + \sum U_B(\vec{r} - \vec{r}_j),$$

où $U_A(\vec{r})$ et $U_B(\vec{r})$ sont les potentiels des restes atomiques des atomes A, respectivement B.

Le réseau réciproque est déterminé par les vecteurs

$$\vec{G}_n = 2\pi\left(n_1\vec{b}_1 + n_2\vec{b}_2 + n_3\vec{b}_3\right),$$

où n_1, n_2, n_3 sont des nombres entiers et les vecteurs $\vec{b}_1$, $\vec{b}_2$, $\vec{b}_3$ sont définis par $\vec{b}_1 = (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)/[\vec{a}_1(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)]$, etc. Les vecteurs d'onde des électrons libres sont

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{N}\left(n_1\vec{b}_1 + n_2\vec{b}_2 + n_3\vec{b}_3\right)$$

(N^3 est le nombre des nœuds d'un sous-réseau) et les fonctions d'onde électronique, dans l'approximation des électrons libres, sont des ondes planes, $\exp(i\vec{k}.\vec{r})$, correspondant aux énergies $E_{\vec{k}} = (\hbar^2/2m)\,k^2$ (m est la masse de l'électron).

Pour obtenir les niveaux énergétiques d'un électron dans le champ périodique $U_0(\vec{r})$, Peierls (¹) a pris comme fonction d'onde une combinaison linéaire de deux ondes planes, qui diffèrent par un vecteur $\vec{G}_n$,

$$\psi_{\vec{k}} = c_1\, e^{i\vec{k}.\vec{r}} + c_2\, e^{i(\vec{k} - \vec{G}_n)\vec{r}}$$

et a résolu pour une telle fonction l'équation de Schrödinger :

$$\left[H_0 + U_0(\vec{r})\right]\psi_{\vec{k}} = \varepsilon_{\vec{k}}\psi_{\vec{k}}$$

(H_0 est l'hamiltonien de la particule libre). On montre ainsi que sur les surfaces de Brillouin (déterminées par les vecteurs $\vec{k}$ pour lesquels est satisfaite la relation $2\vec{k}.\vec{G}_n = G_n^2$) l'énergie présente des discontinuités. Si $n = n_1 + n_2 + n_3$, les largeurs de ces bandes interdites sont

$$2\left[U_{A\vec{G}_n} + (-1)^n U_{B\vec{G}_n}\right],$$

les quantités $U_{X\vec{G}_n}$ étant données par

$$U_{X\vec{G}_n} = \frac{1}{\Omega}\int_{\Omega} U_X(\vec{\rho})\, e^{-i\vec{G}_n\vec{\rho}}$$

où Ω est le volume du cube élémentaire et $\vec{\rho}$ est un vecteur ayant l'origine au centre du noyau de l'atome X (X = A, B).

Si l'alliage est complètement désordonné, chaque point du réseau entier peut être aussi bien occupé par un atome A ou B et la périodicité du potentiel sera la même que celle du réseau. D'ici résulte que certaines bandes interdites dans le cas de l'ordre parfait ne seront plus interdites dans le cas du désordre complet ([2]).

Pour étudier l'influence du désordre partiel sur les bandes énergétiques dans l'alliage considéré, introduisons les paramètres atomiques d'ordre μ_i et μ_j par les relations

$$\mu_i = \begin{cases} 1 \\ -1 \end{cases} \text{si } \vec{r}_i \text{ est occupé par un atome } \begin{cases} A \\ B \end{cases}$$

$$\mu_j = \begin{cases} 1 \\ -1 \end{cases} \text{si } \vec{r}_j \text{ est occupé par un atome } \begin{cases} B \\ A \end{cases}$$

Le potentiel $U_t(\vec{r})$ dans lequel se déplace l'électron est

$$U_t(\vec{r}) = \sum_i \left[\frac{1}{2}(1+\mu_i)\, U_A(\vec{r}-\vec{r}_i) + \frac{1}{2}(1-\mu_i)\, U_B(\vec{r}-\vec{r}_i)\right] + \sum_j \left[\frac{1}{2}(1-\mu_j)\, U_A(\vec{r}-\vec{r}_j) + \frac{1}{2}(1+\mu_j)\, U_B(\vec{r}-\vec{r}_j)\right].$$

Maintenant, considérant comme non perturbé le cas de l'ordre parfait, le potentiel perturbateur sera ([3])

$$H^{per} = U_t - U_0 = \sum_i (1-\mu_i)\, U(\vec{r}-\vec{r}_i) - \sum_j (1-\mu_j)\, U(\vec{r}-\vec{r}_j)$$

et l'on pourra calculer les corrections pour les niveaux énergétiques dans le premier et le second ordre de la théorie des perturbations. Remarquons

que dans l'expression de H^{per} nous avons noté

$$U(\vec{r}) = \frac{1}{2}\left[U_B(\vec{r}) - U_A(\vec{r})\right].$$

On obtient pour la largeur des bandes interdites, dans le premier ordre de la théorie des perturbations, l'expression

$$2R\left(U_{A\vec{G}_n} - U_{B\vec{G}_n}\right)$$

si n est impair, où R est le paramètre d'ordre global,

$$R = \frac{1}{N^3}\sum_i \mu_i = \frac{1}{N^3}\sum_j \mu_j,$$

tandis que pour n pair la largeur des bandes interdites reste inchangée, c'est-à-dire égale à

$$2\left(U_{A\vec{G}_n} + U_{B\vec{G}_n}\right).$$

On voit que dans le cas du désordre complet ($R = 0$), la largeur des bandes interdites ayant n impair devient nulle, tandis que la largeur des bandes interdites qui correspondent à n pair reste la même que dans le cas de l'ordre parfait. Calculant la correction dans la perturbation de second ordre, on constate que les conclusions précédentes restent valables.

Si $\vec{k}$ est maintenant un vecteur dans la première zone permise, dans le voisinage immédiat de la première surface de Brillouin, le niveau énergétique correspondant $E'_{\vec{k}}$, corrigé jusqu'à l'approximation de second ordre, sera donné par une expression ayant la forme suivante

$$E'_{\vec{k}} = E_{k} + (P + P'R + P''R^2) + R\sigma.$$

σ est le paramètre de l'ordre local, $\sigma = (1/q)\sum_{(i,j)} \mu_i \mu_j$ la sommation portant sur les q paires des voisin de premier ordre. P et Q ont des expressions plus compliquées, qui seront données dans un article à paraître prochainement dans les *Acta Physica Polonica*.

(*) Séance du 30 janvier 1961.

(1) R. E. Peierls, *Quantum theory of solids*, Oxford, 1955.

(2) R. H. Parmenter, *Phys. Rev.*, 97, 1955, p. 587; 104, 1956, p. 22; J. Korringa, *J. Phys. Chem. solids*, 7, 1958, p. 252.

(3) A. Corciovei, *Nuovo Cimento*, 11, 1959, p. 118; *Revue de Physique*, 5, 1960, p. 157.

(*Institut de Physique atomique, Bucarest, Roumanie.*)

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Les fréquences fondamentales de vibration du calomel.* Note (*) de MM. **Armand Hadni**, **Claude Henry**, **Jean-Paul Mathieu** et **Henri Poulet**, présentée par M. Jean Lecomte.

Les cristaux de calomel Hg_2Cl_2 appartiennent au système quadratique (groupe D_{4h}^{17}). La plus petite maille contient une molécule (1). Le dénombrement des vibrations fondamentales conduit aux prévisions suivantes pour les types de symétrie, avec les notations de Herzberg (2) :

Type	A_{1g}.	B_{1g}.	B_{2g}.	E_g.	A_{2u}.	E_u.
Nombre de vibrations	2	0	0	2	1	1

La présence d'un centre de symétrie fait que les vibrations *g* sont actives en diffusion, les vibrations *u* en absorption. Il existe une seule vibration, de type E_g, dans laquelle les molécules Hg_2Cl_2 pivotent sans déformation. Les autres vibrations consistent en déplacements mutuels des atomes des molécules.

Le spectre de diffusion Raman, excité par les raies violette et bleue du mercure, a été étudié sur un monocristal. La polarisation des raies permet alors de les classer dans les types A ou E.

Le spectre d'absorption infrarouge présente deux bandes (*fig.* 1, courbe 1) enregistrées à l'aide d'un spectromètre à réseau de faibles dimensions spécialement conçu pour l'infrarouge lointain (4). L'échantillon se présente sous forme de poudre incorporée dans une pastille de polystyrène (environ 5 mg/cm²). La courbe 2 correspond à une concentration plus grande.

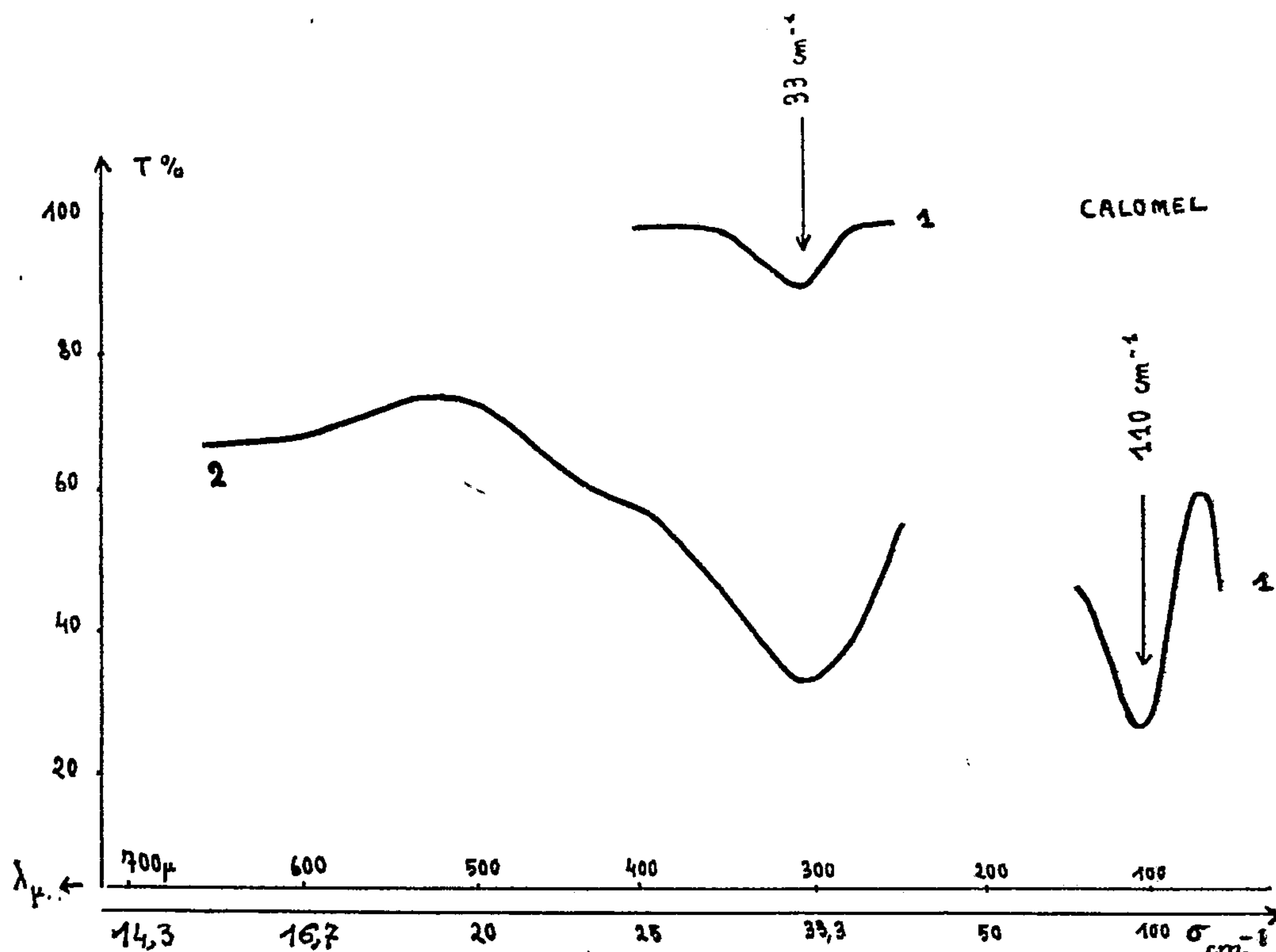
Les résultats des mesures sont les suivants. σ désigne le nombre d'ondes des vibrations en cm^{-1} (avec une incertitude absolue de $\pm$ 1,5 cm^{-1}); l'activité est notée I pour l'absorption, R pour la diffusion; l'intensité est appréciée qualitativement; le mode de vibration est désigné suivant les notations de Kohlrausch (3).

σ	33.	42.	110.	167.	270.	295.
Activité	I	R	I	R	R	R
Intensité	f	F	F	F	m	tf
Type	E_u ou A_{2u}	E_g	A_{2u} ou E_u	A_{1g}	A_{1g}	?
Mode	σ_3	σ_5	σ_4	σ_1	σ_2	–

Nous considérons les cinq premières fréquences du tableau précédent comme des fondamentales, la sixième étant probablement une combinaison, d'origine indéterminée. La raie due au pivotement de type E_g, dont la fréquence est certainement très faible, eu égard au grand moment d'inertie de Hg_2Cl_2, n'a pas été aperçue. Le spectre des vibrations internes est ainsi complet.

Bhagavantam et Venkatarayudu (5) ont fait une étude théorique du spectre de vibration du calomel, mais ils considèrent une maille qui contient

deux molécules et n'est pas la plus petite possible. Leurs dénombrements et leurs calculs de coordonnées normales sont visiblement erronés, car ils comptent des translations dans les types g; cela les conduit à des considérations inexactes sur l'activité des vibrations de la molécule dans le cristal.



A l'aide des formules de Lechner ([3]), fondées sur le système des forces de valence, nous avons calculé les constantes de force de la molécule Hg_2Cl_2. L'ordre de grandeur des fréquences d'absorption 33 et 110 cm^{-1} indique que la plus élevée correspond à la vibration d'extension σ_4 de type A_u et la plus basse à la déformation angulaire σ_3 de type E_u. Les résultats sont les suivants, en dynes/cm :

$$f_1 = 5{,}2.10^5, \qquad f_2 = 2{,}13.10^5, \qquad d = 0{,}02.10^5.$$

(*) Séance du 6 mars 1961.

([1]) *Strukturberichte*, I, p. 237.

([2]) G. Herzberg, *Infrared and Raman Spectra*, New-York, 1945.

([3]) K. W. F. Kohlrausch, *Der Smekal Raman Effekt*, II, Berlin, 1938, p. 67.

([4]) A. Hadni, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 77; A. Hadni et E. Decamps, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2048.

([5]) Bhagavantam et Venkatarayudu, *Proc. Indian Acad. Sc.*, 9, 1939, p. 252.

(*Laboratoire de Recherches physiques, Sorbonne, Institut de Physique, Faculté des Sciences, Nancy.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Forme précise du spectre β de* ^{198}Au. Note (*) de MM. **Pierre Depommier** et **Marc Chabre**, transmise par M. Louis Néel.

Le facteur de forme du spectre β de ^{198}Au est bien représenté par la formule $S = [1 + g(W_0 - W)]^2$ avec $g = 0{,}034 \pm 0{,}004$, $W_0 = (962 \pm 1)$ keV. Le spectre β de ^{24}Na a été étudié à titre de test du spectromètre.

Kotani (1) et Wapstra (2) ont souligné l'intérêt de la mesure précise de la forme des spectres β une fois interdits. Nous présentons ici un résultat relatif à l'isotope ^{198}Au ($\Delta I = 0$, oui).

Mesure des spectres. — Nous avons utilisé un spectromètre β Siegbahn-Slätis (3). Ce spectromètre contenant du fer, il était très important de vérifier sa linéarité. Nous avons étudié les raies du thorium. Le rapport $B\rho/I$ est constant à 2.10^{-4} près pour des énergies comprises entre 25 et 2 500 keV. Pour la mesure des spectres, la résolution était 2,5 % avec des sources de 3 mm de diamètre. Le compteur Geiger-Müller à fenêtre mince (200 μg/cm^2) aluminisée a une énergie de coupure d'environ 8 keV. Le bruit de fond, bien constant, est égal à 10 coups/mn.

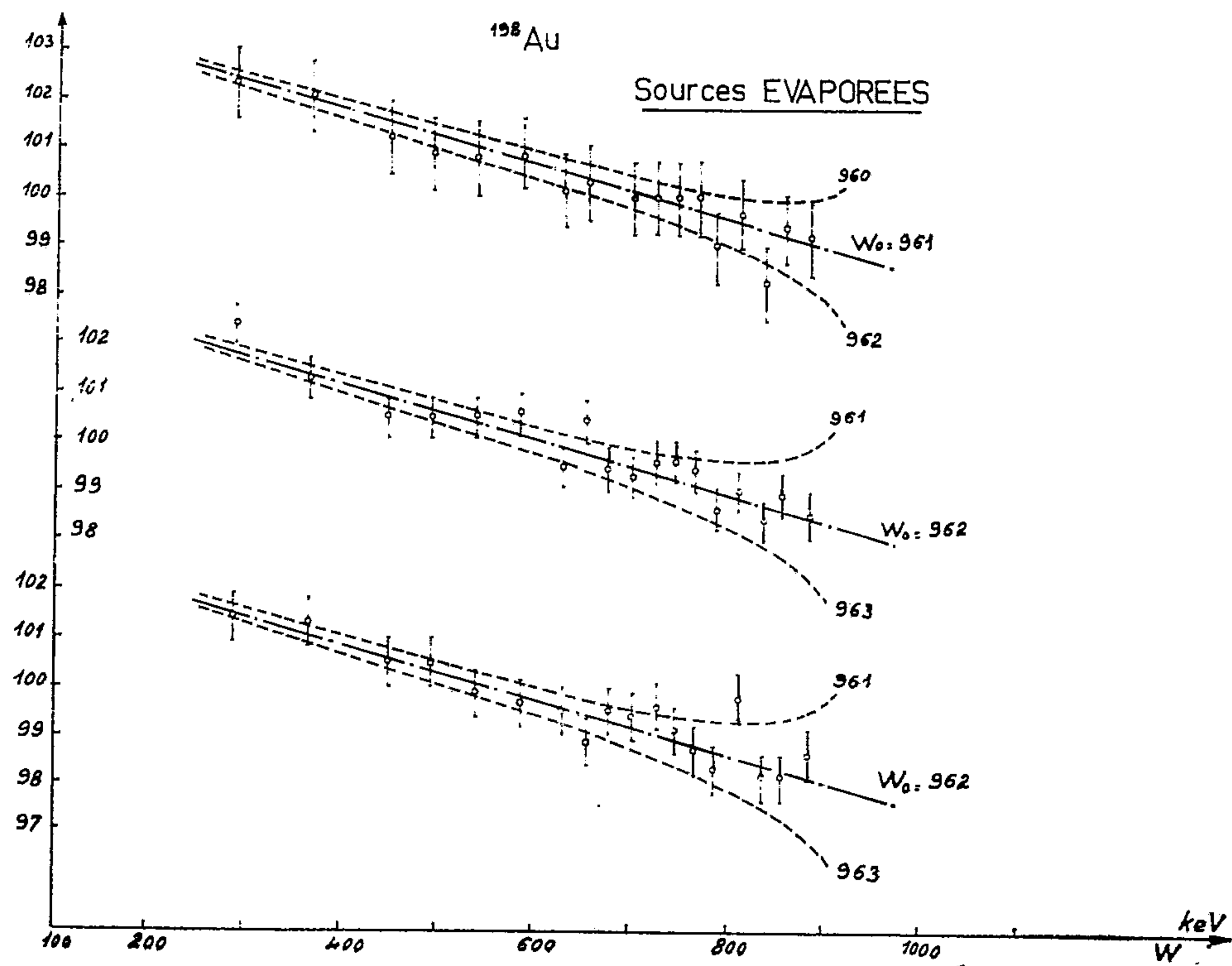
Nous avons irradié de l'or spectroscopiquement pur dans la pile « Mélusine » du Centre d'Études nucléaires de Grenoble (48 h à 2.10^{13} neutrons/cm^2.s), ainsi que du CO_3Na_2 spectroscopiquement pur (30 h à 10^{13} neutrons/cm^2.s). Les sources ont été préparées par évaporation sous vide sur des supports de formvar aluminisés (100 μg/cm^2). Les sources d'or étaient très minces (inférieures à 10 μg/cm^2). Celles de sodium étaient beaucoup plus épaisses.

Pour ^{198}Au, nous avons fait huit mesures avec quatre sources différentes. Le spectromètre a été démagnétisé après chaque mesure, et la constante d'étalonnage a été vérifiée sur le pic de conversion K du γ de 412 keV. Nous avons compté au moins 10 000 coups par point. Les pertes de comptage ont toujours été inférieures à 1 %. Les corrections de décroissance étaient très différentes d'une source à l'autre, sans qu'un effet systématique se manifeste dans les résultats. Les corrections de résolution finie (4) sont négligeables, sauf pour les deux derniers points, où elles ne dépassent pas 2 %.

Résultats. — Le facteur de forme de ^{198}Au s'écrit (2) :

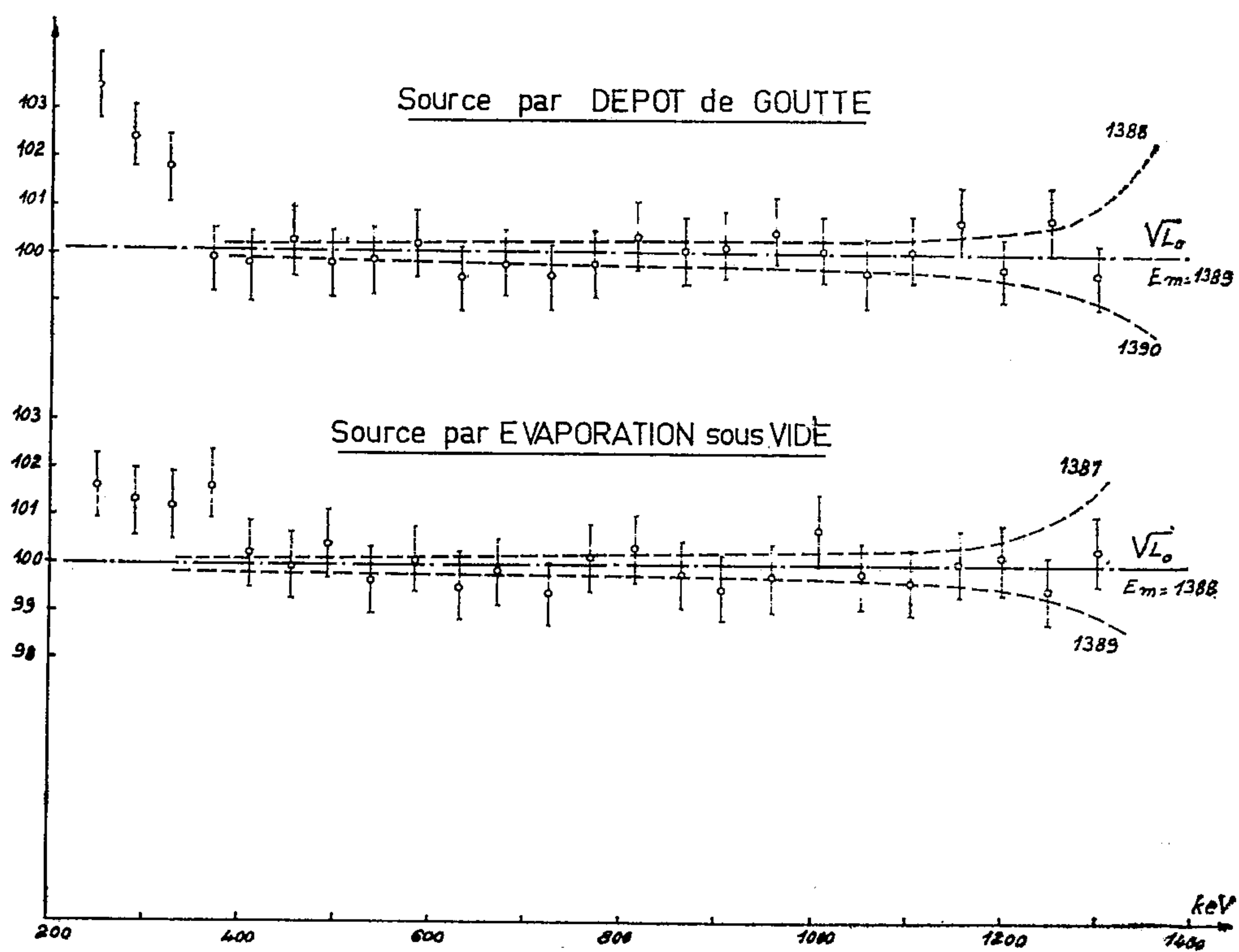
$$S \sim (1 + gq)^2, \qquad \text{avec} \quad q = W_0 - W.$$

Nous avons représenté $\sqrt{S} = 1/q\sqrt{n/f}$ en fonction de W, énergie de l'électron. n est le nombre d'électrons d'impulsion p ; f est donnée par Fano (5), ainsi que les corrections d'écran. Nous avons traité W_0 comme un paramètre arbitraire, pour avoir un diagramme linéaire (*fig.* 1). Nous n'avons pas tenu compte des points d'énergie inférieure à 300 keV à cause



¹⁹⁸Au
Sources EVAPOREES
960
W₀: 961
962
961
W₀: 962
963
961
W₀: 962
963
keV
W

Fig. 1.



Source par DEPOT de GOUTTE
1388
Em: 1389
1390
Source par EVAPORATION sous VIDE
1387
Em: 1388
1389
keV

Fig. 2.

de la présence de ^{199}Au, et de l'embranchement de basse énergie dans ^{198}Au. Les valeurs trouvées pour g sont toutes comprises entre 0,031 et 0,037 et correspondent à des énergies W_0 de 961 et 962 keV. Nous pensons pouvoir affirmer que

$$g = 0,034 \pm 0,004 \quad \text{et} \quad (W_0 = 962 \pm 1) \ \text{keV}.$$

Pour vérifier que le spectromètre ne donne pas de distorsions systématiques des spectres, nous avons étudié l'isotope ^{24}Na. Son spectre est considéré généralement comme permis (6). Nous avons trouvé (*fig.* 2) $S = L_0$ (à 0,5 % près) avec $W_0 = (1389 \pm 2)$ keV. Pour $W < 350$ keV, on observe une déviation causée sans doute par l'épaisseur des sources. Mais cette déviation n'affecte que les basses énergies et n'a rien de commun avec l'effet observé pour ^{198}Au.

Wapstra (7) et de Vries (8) ont trouvé dans le spectre de ^{198}Au des déviations importantes, correspondant à des valeurs plus élevées de W_0 :

$$g = 0,065 \pm 0,010 \quad \text{et} \quad W_0 = (966 \pm 3) \ \text{keV} \quad \text{(Wapstra)},$$
$$g = 0,083 \pm 0,010 \quad \text{et} \quad W_0 = (968 \pm 3) \ \text{keV} \quad \text{(de Vries)}.$$

La valeur de g dépend d'une façon très critique de la valeur choisie pour W_0. Mais pour des valeurs de W_0 aussi grandes, nos résultats sont incompatibles avec $\sqrt{S}$ linéaire en fonction de q. Un résultat de Graham (9) :

$$g = 0,046 \pm 0,010 \quad \text{et} \quad W_0 = 964 \ \text{keV}$$

est en meilleur accord avec nos mesures.

Les corrections radiatives (10) sont pour ^{198}Au, de l'ordre de 0,8 % et ne devraient pas modifier sensiblement nos conclusions.

(*) Séance du 6 mars 1961.

(1) T. Kotani et M. Ross, *Phys. Rev. letter*, 1, 1958, p. 140; *Prog. Theor. Phys.*, 20, 1958, p. 643.
(2) A. H. Wapstra, *Nucl. Phys.*, 9, 1958-1959, p. 519.
(3) P. Depommier, et al., *J. Phys. Rad.*, 21, 1960, p. 493.
(4) G. E. Owen et H. Primakoff, *Rev. Sc. Instr.*, 21, 1948, p. 447; *Phys. Rev.*, 74, 1950, p. 1406.
(5) U. Fano, *Tables for the Analysis of β Spectra* (*N. B. S. Appl. Math. Series*, n° 13).
(6) F. T. Porter, F. Wagner Jr et M. S. Freedman, *Phys. Rev.*, 107, 1957, p. 135.
(7) A. H. Wapstra et al., *Nucl. Phys.*, 9, 1958-1959, p. 538.
(8) C. de Vries, et al., *Nucl. Phys.*, 18, 1960, p. 454.
(9) R. L. Graham, Communication privée à R. Bouchez.
(10) T. Kinoshita et A. Sirlin, *Phys. Rev.*, 113, 1959, p. 1652.

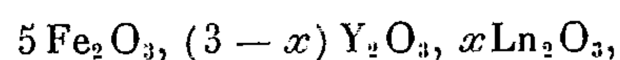
(*Laboratoire de Physique nucléaire,
Université de Grenoble* et *Centre d'Études nucléaires de Grenoble.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Préparation et étude de quelques propriétés de grenats mixtes d'yttrium et de terres cériques.* Note (*) de MM. **Jean Loriers** et **Gérard Villers**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

On établit l'existence de grenats mixtes d'yttrium et de terres cériques (La, Pr, Nd, Sm); on donne les valeurs des paramètres cristallins, des points de Curie et des moments magnétiques. Les limites de substitution de l'yttrium, pour chacune des terres cériques (à l'exclusion du cérium), sont déterminées pour l'ensemble de ces composés.

On sait que le rayon d'ion r des éléments trivalents de la série des terres rares varie de façon régulière du lanthane (nº atomique 57, $r = 1{,}22$ Å) au lutétium (nº atomique 71, $r = 0{,}99$ Å) et que la possibilité d'existence de certains composés des lanthanides dépend directement de la valeur de r. C'est ainsi que les ferrites de terres rares du type grenat, de formule générale 5 Fe_2O_3, 3 Yt_2O_3, ne se forment qu'avec les éléments de la série yttrique, soit : du lutétium au samarium (nº 62, $r = 1{,}13$ Å) ou peut-être au prométhium (nº 61) qui n'existe pas à l'état naturel. Les ions trivalents du groupe cérique du nº 57 à 60 sont trop volumineux pour permettre la formation de la structure cristalline du grenat avec le fer; cependant, ils peuvent y entrer, plus ou moins, en solutions solides de substitution [(1) à (4)].

Nous nous sommes proposés d'étudier les limites de ces solutions solides avec le grenat d'yttrium ($r = 1{,}06$ Å) en préparant différentes séries de composés répondant à la formule générale



$$5\,Fe_2O_3,\ (3-x)\,Y_2O_3,\ x\,Ln_2O_3,$$

où Ln désigne un des ions trivalents suivants : Sm^{3+}, Nd^{3+}, Pr^{3+}, Ce^{+3} ou La^{3+}, x étant compris entre o et 3.

Chaque composition a été préparée à partir de solutions mères titrées de sels purs (5). Après coprécipitation à l'ammoniaque des différents sels, le mélange des hydroxydes est calciné puis matricé à la forme géométrique désirée. Le comprimé obtenu est ensuite fritté aux environs de 1350° C pendant 4 h dans l'air. Le refroidissement des échantillons s'effectue lentement dans le four.

Nous avons mesuré sur ces divers ferrites mixtes d'yttrium et de terres cériques la valeur du paramètre de la maille cristalline, la température du point de Curie et le moment magnétique rapporté à l'unité de masse. L'examen des variations de ces différentes propriétés, en fonction de la teneur x en oxyde de terre cérique, nous a permis de définir, dans nos conditions de préparation, les limites de solution solide pour Sm^{3+}, Nd^{+3}, Pr^{3+}, La^{3+}. Le cas de l'ion cérium, pour lequel les phénomènes semblent plus complexes, en raison de l'existence des valences 3 et 4 de cet élément, fera l'objet d'une publication ultérieure.

La figure 1 représente les variations du paramètre a_0 de la maille (cubique) en fonction de x. On remarque que a_0 croît linéairement à partir de la valeur de la maille du grenat d'yttrium ($a_0 = 12,373 \pm 0,005$ Å). Dans les ferrites mixtes Y-Sm la substitution est possible jusqu'au grenat de samarium pour lequel $a = 12,525$ Å, valeur en bon accord avec celle donnée par différents auteurs ([1]), ([2]), ([3]). Avec les autres terres cériques, la substitution est limitée à une valeur de $x < 3$, différente pour chaque

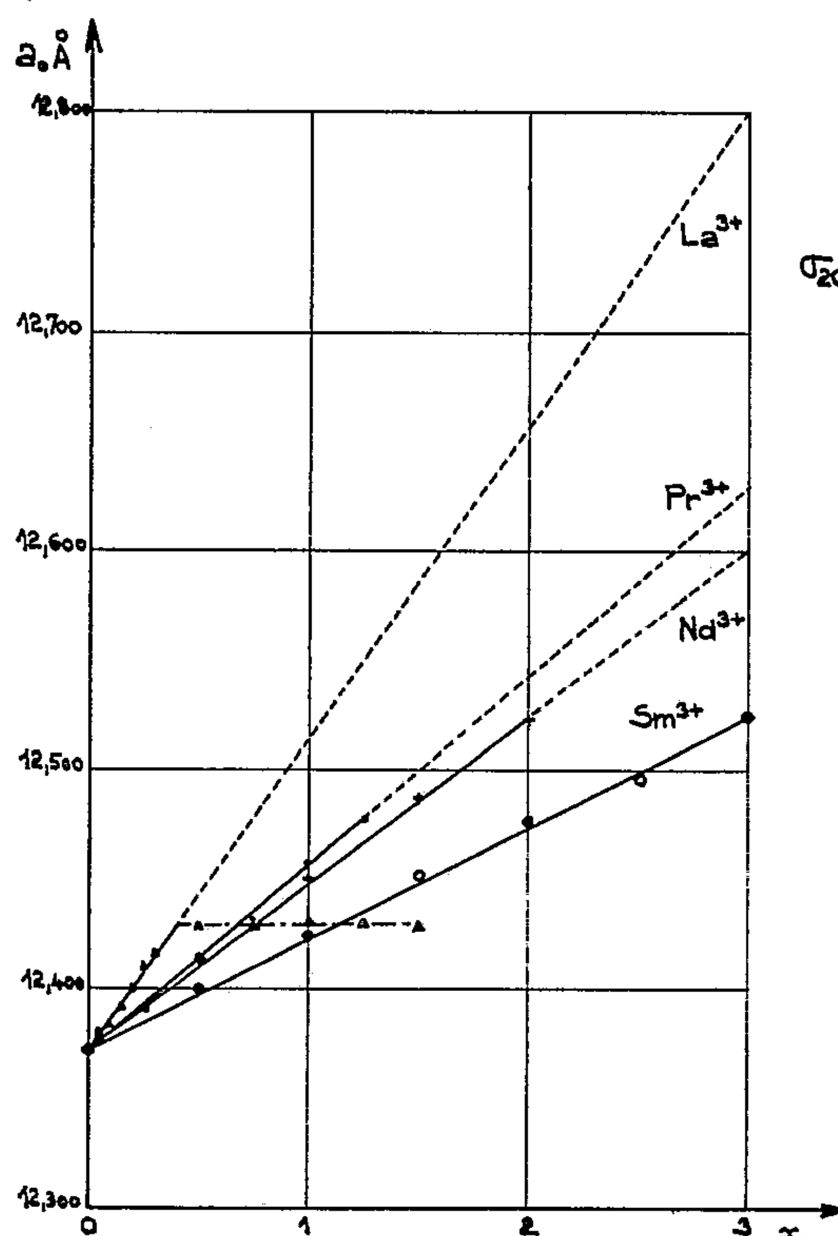


Fig. 1.

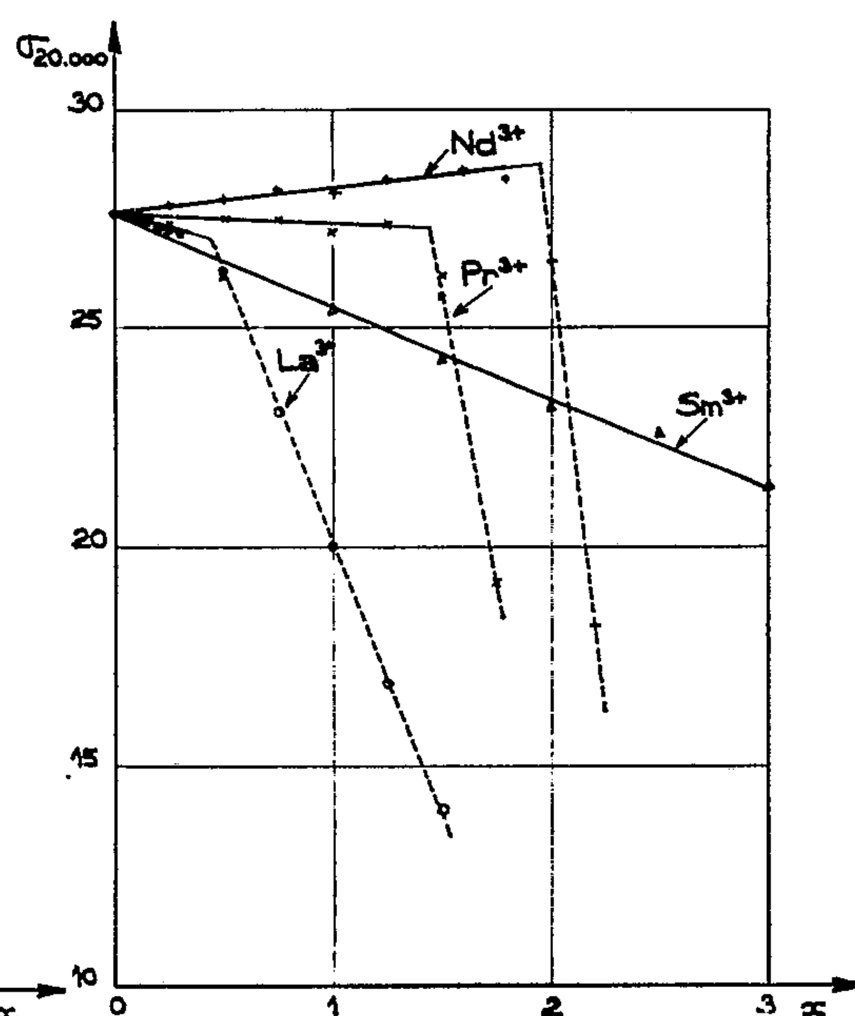


Fig. 3.

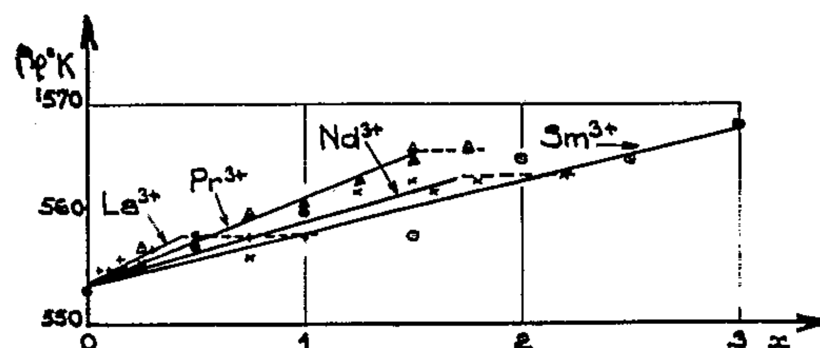


Fig. 2.

élément. Au-delà de cette limite a_0 reste constant tandis qu'apparaissent, sur les diagrammes Debye-Scherrer, des raies supplémentaires indiquant la présence de nouvelles phases cristallines (oxyde de fer et pérovskites). L'extrapolation jusqu'à $x = 3$ (en pointillé sur la figure 1) des portions de droites correspondant aux domaines de solution solide permet de

déterminer la valeur a_0 des grenats hypothétiques de Nd, Pr et La; il est à noter que la valeur trouvée pour le grenat de néodyme ($a_0 = 12,60$ Å) correspond à celle prévue par Bertaut et Forrat [1].

Les courbes de la figure 2 représentent les variations des points de Curie θ_f °K en fonction de x pour les substitutions de Y^{3+} par Sm^{3+}, Nd^{3+}, Pr^{+3} et La^{+3}. Ces courbes présentent toutes, excepté dans le cas du samarium où la variation est continue jusqu'à $x = 3$, une portion linéaire croissante à partir du point de Curie du grenat d'yttrium ($\theta_f = 553°$ K), puis un palier horizontal indiquant que le grenat substitué a atteint une composition limite, au-delà de laquelle on sort du domaine de solution solide. Remarquons que, comme nous l'avons déjà signalé [5], les températures de Curie augmentent avec le paramètre a_0 de la maille cristalline.

Les courbes de la figure 3 donnent les variations, en fonction de x, du moment magnétique σ par unité de masse, mesuré dans un champ extérieur de l'ordre de 20 000 Oe. Ces courbes font apparaître, pour une certaine concentration, variable suivant la terre cérique introduite, une discontinuité qui correspond à la limite de substitution des ions Y^{3+} par les ions Ln^{3+}.

L'ensemble de ces résultats permet de préciser les domaines d'existence des grenats mixtes d'yttrium et de terres cériques. Les limites de solutions solides de substitution seraient respectivement : pour le néodyme, $x \simeq 2,0$; pour le praséodyme, $x \simeq 1,4$; pour le lanthane, $x \simeq 0,45$. Tandis que les grenats mixtes d'yttrium-samarium se forment en toutes proportions, il ressort de cette étude que la tolérance en terres cériques est d'autant plus faible que le rayon d'ion est plus grand.

(*) Séance du 6 mars 1961.

(1) F. BERTAUT et F. FORRAT, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 96.
(2) S. GELLER et D. W. MITCHELL, *Acta Cryst.*, 12, 1959, p. 936.
(3) J. R. CUNNINGHAM Jr et E. E. ANDERSON, *J. Appl. Phys.*, 31, Sup. n° 5, 1960, p. 45 S.
(4) G. GOLDRING, M. SCHIEBER et Z. VAGER, *J. Appl. Phys.*, 31, n° 11, 1960, p. 2057; M. SCHIEBER, *Bull. Research Council of Israël*, 9 A, nos 3-4, novembre 1960.
(5) G. VILLERS, J. LORIERS et Mlle C. CLAUDEL, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 710.

(*Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide et Laboratoire des Terres Rares, C. N. R. S., Bellevue.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Contribution du soufre à la rotation magnétique de quelques composés thiophosphorés.* Note (*) de Mme **Marie-Claire Labarre**, MM. **Daniel Voigt** et **Robert Wolf**, présentée par M. Paul Pascal.

Par différence entre les rotations magnétiques moléculaires de composés du phosphore tricoordonné et des dérivés monothiophosphorés correspondants, on peut calculer la contribution qui résulte de l'attachement de l'atome de soufre : celle-ci est variable et toujours positive. Ce résultat s'oppose à celui qui fut obtenu pour l'oxygène, dont la contribution (calculée de façon analogue par des comparaisons entre phosphites et phosphates) est fortement négative.

L'un de nous a déterminé le pouvoir rotatoire magnétique d'un certain nombre d'esters aliphatiques des acides phosphoreux et phosphorique [1]. A cette occasion, la comparaison des rotations magnétiques moléculaires d'un ester phosphoreux $(RO)_3P$ avec l'ester phosphorique correspondant $(RO)_3PO$ a permis d'attribuer à l'attachement de l'atome d'oxygène qui distingue ces composés une contribution magnétooptique fortement négative, de l'ordre de $-200\,\mu$ rad. Il nous a paru intéressant de rechercher de façon analogue la contribution magnétooptique du soufre attaché au groupement $>P$. Dans ce but nous avons préparé d'une part, un certain nombre de dérivés comportant un atome de phosphore tricoordonné, d'autre part les composés thiophosphorés correspondants. Pour passer des premiers aux seconds, nous avons utilisé l'action soit du soufre [2] (composés nos 4, 6, 8 et 10) soit de $PSCl_3$ [2] (composés nos 4, 6, 12, 14, 16, 18, 24 et 26), soit de C_2H_5SH [3] (composés nos 20 et 22).

L'ensemble des constantes physiques a été mesuré à 20°; quand cela ne fut pas possible la température est indiquée en indice après la valeur de la densité. Dans le cas où indices et densités font défaut dans la littérature ou pour des produits nouveaux, nous avons effectué des dosages de phosphore par précipitation de phosphomolybdate d'ammonium en suivant une technique connue [4]; pour la correspondance entre pourcentage de phosphore et poids de précipité, nous avons adopté après essai le coefficient de 1,452.

Numéro du composé...	6.	9.	10.	16.	17.	18.	24.	26.
P % calculé.........	14,97	14,83	12,86	10,90	11,05	9,92	9,06	8,07
P % trouvé.........	16,2	15,1	13,3	11,3	11,4	10,1	9,1	8,3

D'une façon générale, le taux de phosphore trouvé est supérieur au pourcentage théorique de 0,5 à 4 %. En tous cas les résultats obtenus pour le composé n° 6 ne sont pas acceptables; toutefois il faut noter qu'en utilisant trois modes de synthèse différents (*cf.* plus haut, et en outre action de $PSCl_3$ sur n-C_4H_9OH) nous avons obtenu chaque fois des produits identiques par leur analyse et leurs constantes. Ces dernières, en tout état de cause, ne sont citées qu'à titre indicatif.

Les rotations magnétiques moléculaires $[\rho]_M$ et les rotativités $[\Omega]_M$ ont été déterminées dans des conditions expérimentales déjà décrites [5]. Précisons que ces constantes sont exprimées en millionièmes de radian et rapportées à l'eau, dont la constante de Verdet a été prise égale à 4,482 μ rad à 20° pour λ = 0,546 μ. L'ensemble de nos résultats est groupé dans le tableau ci-dessous. Pour chaque couple de composés étudiés nous avons fait figurer la quantité

$$\Delta[\rho]_M = [\rho]\left(\gt PS\right) - [\rho]\left(\gt P\right)$$

différence qui correspond à la fixation d'un atome de soufre.

Nº	Composés.	d_4^{20} mes.	d_4^{20} Litt.		n_D^{20} mes.	n_D^{20} Litt.		$[\rho]_M$.	$\Delta[\rho]_M$.	$[\Omega]_M$.
1.	PCl_3	1,5750	1,5774	[6]	1,5122	1,5126	[6]	787	157	555
2.	$PSCl_3$	1,6369	1,636	[7]	1,5554	1,559	[7]	944		676
3.	$(C_2H_5O)PCl_2$	1,2812	1,2857	[2]	1,4650	1,4717	[2]	804	119	617
4.	$(C_2H_5O)PSCl_2$	1,3804	$1,4395^{0}$	[2]	1,5003	$1,5030^{0}$	[8]	923		690
5.	$(n\text{-}C_4H_9O)PCl_2$	1,1790	$1,1801^{16}$	[2]	1,4660	1,4608	[2]	955	130 (*)	732
6.	$(n\text{-}C_4H_9O)PSCl_2$	1,2614 (*)	–		1,4968 (*)	–		1 085 (*)		813 (*)
7.	$(C_6H_5O)PCl_2$	1,3555	1,3543	[2]	1,5603	1,5588	[9]	1 431	122	1 022
8.	$(C_6H_5O)PSCl_2$	1,4067	1,409	[9]	1,5740	1,5766	[9]	1 553		1 097
9.	$(p\text{-}CH_3C_6H_4O)PCl_2$	1,3076	–		1,557	–		1 483	127	1 062
10.	$(p\text{-}CH_3C_6H_4O)PSCl_2$	1,3530	–		1,5661	–		1 610		1 145
11.	$(C_2H_5O)_2PCl$	1,0703	1,0746	[6]	1.4342	1,4350	[6]	826	131	648
12.	$(C_2H_5O)_2PSCl$	1,1931	1,2019	[10]	1,4670	$1,4670^{25}$	[10]	957		733
13.	$(n\text{-}C_4H_9O)_2PCl$	1,0106	$1,014^{15}$	[2]	1,4450	1,4455	[2]	1 113	123	866
14.	$(n\text{-}C_4H_9O)_2PSCl$	1,0874	1,0694	[10]	1,4652	$1,4660^{25}$	[10]	1 236		948
15.	$(C_6H_5O)_2PCl$	1,2455	$1,2471_0^{20}$	[11]	1,5792	$1,5789^{25}$	[11]	2 113	59	1 487
16.	$(C_6H_5O)_2PSCl$	$1,2482^{80}$	–		solide	–		2 172		–
17.	$(p\text{-}CH_3C_6H_4O)_2PCl$	1,1852	–		1,5662	–		2 222	58	1 578
18.	$(p\text{-}CH_3C_6H_4O)_2PSCl$	$1,1888^{80}$	–		solide	–		2 280		–
19.	$(C_2H_5O)_3P$	0,9601	0,9663	[12]	1,4128	1,4126	[12]	844	162	672
20.	$(C_2H_5O)_3PS$	1,0728	1,0756	[6]	1,4470	1,4488	[6]	1 006		782
21.	$(n\text{-}C_4H_9O)_3P$	0,9164	0,9174	[12]	1,4290	1,4320	[12]	1 271	174	1 001
22.	$(n\text{-}C_4H_9O)_3PS$	0,9858	0,9871	[6]	1,4519	1,4515	[6]	1 445		1 119
23.	$(C_6H_5O)_3P$	$1,1745^{35}$	$1,188^{20}$	[13]	1,5898	1,5912	[13]	2 814	43	1 964
24.	$(C_6H_5O)_3PS$	$1,2041^{60}$	–		solide	–		2 857		–
25.	$(p\text{-}CH_3C_6H_4O)_3P$	1,1287	1,128	[13]	1,5751	1,5750	[13]	2 998	13	2 117
26.	$(p\text{-}CH_3C_6H_4O)_3PS$	$1,1214^{94}$	–		solide	–		3 011		–
					en solution dans le trichloréthylène			3 028	30	

(*) A titre indicatif.

Comme on peut le voir à l'examen de ce tableau, la contribution globale du soufre est toujours positive, alors que, rappelons-le, celle de l'oxygène, déterminée de façon analogue, est fortement négative. Une telle différence de comportement des deux atomes suggère que leur liaison avec le phosphore n'est pas de même nature.

On remarquera en outre l'intéressante variation de la contribution du soufre qui paraît en tout cas très influencée par la nature des atomes ou groupes d'atomes liés au phosphore.

(*) Séance du 6 mars 1961.

(1) D. VOIGT, *Ann. Chim.*, 12, n° 4, 1949, p. 393.

(2) G. M. KOSOLAPOFF, *Organophosphorus Compounds*, J. Wiley and Sons, New-York, 1re éd., 1950.

(3) F. W. HOFFMANN, R. J. ESS, T. C. SIMMONS et R. S. HANZEL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 6414.

(4) M. PESEZ et P. POIRIER, *Méthodes et réactions de l'Analyse organique*, Masson et Cie, Paris, I, 1952, p. 141.

(5) F. GALLAIS et D. VOIGT, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1292.

(6) R. SAYRE, Document n° 5631 ADI, Auxiliary publication project photoduplication Service, Library of Congress, Washington, 25 D. C.

(7) J. W. MELLOR, *A Comprehensive Treatise of Inorganic Chemistry*, Longmans, Londres, VIII, 1953, p. 1075.

(8) R. A. MC IVOR, G. D. MC CARTHY et G. A. GRANT, *Canad. J. Chem.*, 34, 1956, p. 1819.

(9) H. TOLKMITH, *J. org. Chem.*, 23, 1958, p. 1682 et 1685.

(10) N. N. MELNIKOV, YA. A. MANDELBAUM et P. G. ZAKS, *J. gen. Chem. U. S. S. R.*, 29, 1959, p. 520 (traduct. du Consultant Bureau Inc. New-York).

(11) G. KAMAÏ et E. A. GERASIMOVA, *Trudy Kazan Khim. Tekhnol. Inst. im. S. M. Kirova*, 1950, n° 15, p. 26-31 (relevé dans *Chem. Abstr.*, 51, 1957, 11274e).

(12) R. G. GILLIS, J. F. HORWOOD et G. L. WHITE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 2999.

(13) D. HOUALLA et R. WOLF, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 482.

(14) J. P. FORSMAN et D. LIPKIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 3145.

(Faculté des Sciences, Toulouse, 38, rue des 36-Ponts.)

CHIMIE PHYSIQUE DES SURFACES. — *Sur une méthode directe d'étude de la densité superficielle des groupes acides à la surface du verre et de la silice vitrifiée.* Note (*) de Mme **Lisbeth Ter-Minassian-Saraga**, transmise par M. Georges Champetier.

L'étude directe de la constitution des couches hydrophobes d'un agent de surface cationique à la surface de la silice vitrifiée est tentée à l'aide de bromure de lauryl-triméthyl-ammonium marqué au ^{14}C. On admet que ces surfaces sont parfaitement planes et que les couches hydrophobes sont formées par échange de cations entre les groupes ≡SiOH superficiels du solide et les cations de l'agent de surface. On trouve que chaque groupe ≡SiOH dispose de 65 Å² à la surface de la silice vitrifiée. On étudie également les couches hydrophobes à la surface du verre.

La présence de groupes acides ≡SiOH à la surface de la poudre ou du gel de silice semble être confirmée par les résultats de divers types d'études telles que la déshydratation et l'absorption chimique et physique de la vapeur d'eau, d'ammoniaque et d'amine, l'absorption d'ions minéraux en solution aqueuse, la chaleur d'immersion de la silice dans l'eau (1), etc.

Nous supposons (2) qu'à la surface du verre il existe des groupes ≡SiOH et des groupes ≡SiOM (où M est un atome métallique, par exemple de sodium).

Certains aspects du démouillage du verre mouillé par l'eau, par des solutions d'agents de surface cationiques (3) peuvent être compris (2) si l'on admet qu'un échange de cations a lieu entre les groupes ≡SiOH et les groupes ≡SiOM d'une part et la solution et la couche d'adsorption à la surface liquide-air d'autre part. Cependant il semblerait qu'à une certaine concentration de la solution, qui est aussi celle pour laquelle le potentiel électrocinétique à l'interface solution-verre (4) s'annule, tous les cations des groupes ≡SiOH et des groupes ≡SiOM sont échangés contre des cations à longue chaîne de l'agent de surface dissous (5). La densité de ces cations échangés à la surface du verre démouillé est alors égale à la somme des densités superficielles des groupes ≡SiOH et des groupes ≡SiOM, c'est-à-dire à la capacité d'échange *en surface* du verre.

Nous nous proposons de déterminer la densité superficielle des cations échangés par des plaques de verre ou de silice fondue. Cette étude est faite à l'aide de solutions de bromure de lauryl-triméthyl-ammonium marqué au ^{14}C.

Les solutions aqueuses de ce produit contiennent du bromure d'ammonium purifié par moussage. Le rapport des concentrations q de $C_{12}Br$ et de bromure d'ammonium est égal à 5,27 (7).

Les plaques de verre sont constituées par le verre de porte-objet de microscope ordinaire. Les plaques de silice (*Quartex*) sont en silice fondue à 2 000° C, soigneusement polies.

On nettoie les plaques avec l'un des trois mélanges oxydants suivants : $HNO_3 + KClO_3$, $H_2SO_4 + Cr_2O_7K_2$, $H_2SO_4 + KClO_3$. Elles sont rincées longuement à l'eau ordinaire et à l'eau distillée deux fois.

Le dispositif de démouillage est celui décrit précédemment (²). Les lames restent immergées un certain temps avant d'être retirées lentement. L'influence du temps d'immersion préalable et de la vitesse d'émersion est étudiée. Il ne semble pas que ces deux facteurs ou la nature chimique du mélange oxydant utilisé lors du nettoyage des plaques aient un effet notable sur les résultats concernant les solutions de concentration comprise entre 10^{-4} M et 5.10^{-3} M.

Les plaques démouillées sont couvertes par un cache à fenêtre rectangulaire de 2,53 cm². L'activité du rayonnement β passant par cette ouverture est mesurée à l'aide d'un compteur cloche à faible mouvement propre (4 à 6 coups/mn). La précision de la mesure d'activité est de 3 à 5 %. L'activité est mesurée sur les deux faces de chaque plaque.

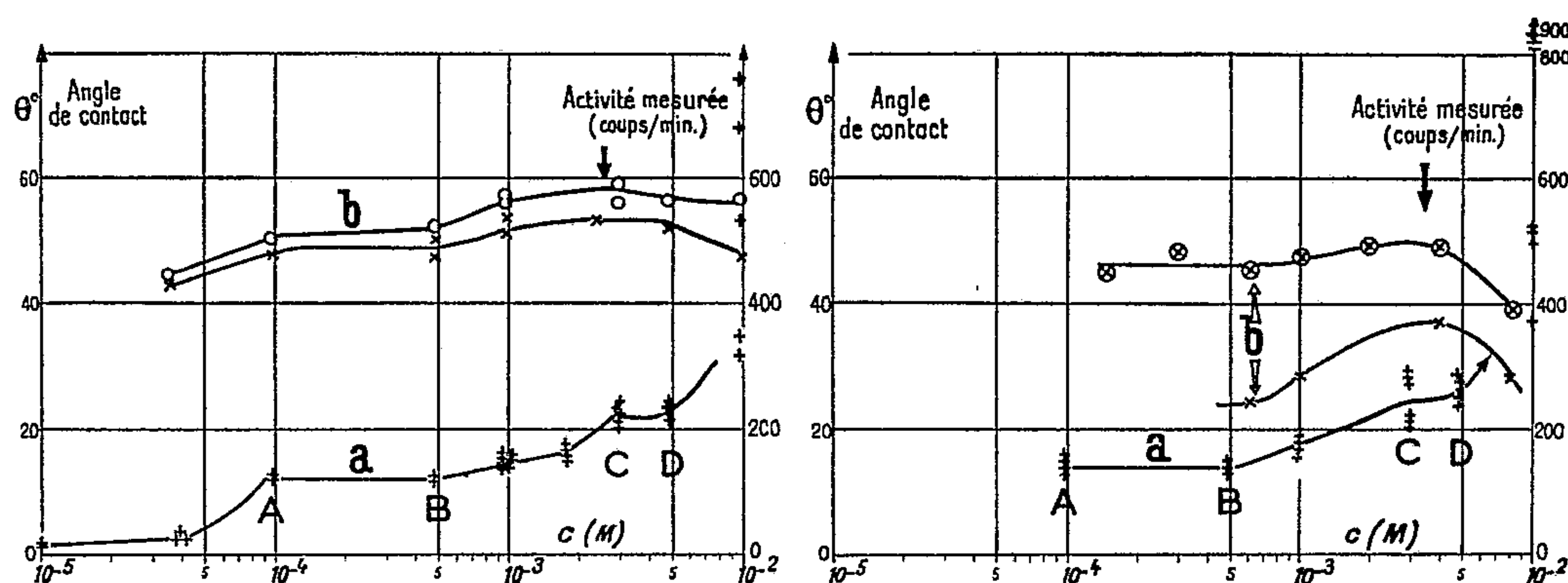


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Démouillage de plaques de silice fondue et polie, par des solutions de $C_{12}Br$ contenant du NH_4Br.

a, activité β des couches hydrophobes; *b*, angles de contact de sortie (×) et d'entrée (○); 22-25° C; $q = 5,27$; ↓, potentiel électrocinétique nul (⁴) : $c = 2,7.10^{-3}$ M.

Fig. 2. — Démouillage de plaques de verre ordinaire par des solutions de $C_{12}Br$ contenant du NH_4Br.

a, activité β des couches hydrophobes; *b*, angles de contact de sortie (×) et d'entrée (⊗); ↓, potentiel électrocinétique nul (⁴) : $3,8.10^{-3}$ M; 22-25° C.

Nous opérons à la température du laboratoire soit entre 22 et 25° C. La tension d'adhésion silice-solution (⁸) est étudiée également pour des plaques de silice (*Quartex*) [de même origine que celles (⁹) utilisées pour notre étude en cours] à l'aide du tensiomètre de mouillage de J. Guastalla (¹¹) La tension d'adhésion verre-solution a été étudiée par L. Tenebre (¹²).

Les figures 1 et 2 montrent respectivement les variations de l'activité β des couches adsorbées sur les plaques de silice et sur les plaques de verre, avec la concentration de la solution.

On remarquera en particulier :

— le parallélisme entre les angles de contact solide-solution et les densités superficielles des cations échangés par le solide (courbes *b* et *a*);

— la décroissance de l'angle de contact (meilleure mouillabilité) lorsqu'il y a peu de cations échangés par le solide (qui garde encore des groupes ≡SiOH ou ≡SiOM à la surface) ou lorsque la densité superficielle de ces cations dépasse la densité correspondant à la capacité d'échange [qui est celle d'une couche hydrophobe de l'épaisseur d'un cation à longue chaîne (2)];

— la présence de deux « paliers » AB et CD sur la courbe de la densité superficielle (*a*);

— la faible différence entre les résultats obtenus pour la surface du verre et pour celle de la silice vitrifiée.

Nous nous proposons d'étudier la rugosité de la surface de la silice avant de passer à l'interprétation quantitative de nos résultats.

Cependant, si nous admettons que le facteur de rugosité de notre silice n'est pas très différent de l'unité (13), la densité superficielle des groupes ≡SiOH serait égale à environ $1{,}5.10^{14}$ groupe/cm^2 soit 65 Å^2/groupe.

(*) Séance du 6 mars 1961.

(1) R. K. ILER, *The Colloid Chemistry of Silica and Silicates*, Cornell University Press, New-York, 1955, chap. VIII.

(2) L. TER-MINASSIAN-SARAGA, *J. Chim. Phys.*, 57, 1960, p. 10.

(3) L. TENEBRE, *J. Chim. Phys.*, 53, 1956, p. 6.

(4) L. TER-MINASSIAN-SARAGA, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1652.

(5) Une hypothèse semblable est faite par Van Olphen (6) pour les argiles.

(6) H. VAN OLPHEN, *Clay Minerals Bull.*, 1, n° 6, 1951, p. 169.

(7) Nous ajoutons du bromure d'ammonium afin d'opérer dans les mêmes conditions que lors de la première partie de ce travail (2).

(8) L'étude du même système a été faite par Mme Lina P. Guastalla (10) sur une silice d'une origine différente de la nôtre.

(9) Le travail expérimental de cette étude est effectué par Mlle C. Cauquelin, collaboratrice technique stagiaire au C. N. R. S.

(10) Mme L. P. GUASTALLA, *Comptes rendus*, 243, 1956, 1314.

(11) J. GUASTALLA, *J. Chim. Phys.*, 51, 1954, p. 583.

(12) L. TENEBRE, *Mem. Serv. Chim. Etat*, 40, 1955, p. 77.

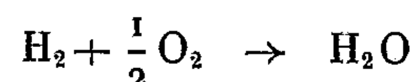
(13) J. P. RYAN, R. KUNZ et J. W. SHEPARD, *J. Phys. Chem.*, 64, 1960, p. 525.

(*Laboratoire de Chimie Physique, Faculté des Sciences, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Piles à combustibles utilisant les propriétés électrochimiques des adsorbats.* Note (*) de M. **Charles Eyraud**, Mme **Jeanine Lenoir** et M. **Michel Géry**, présentée par M. René Perrin.

Les trois facteurs essentiels qui conditionnent le développement des piles à combustibles sont : le rendement énergétique, la puissance spécifique et la température de fonctionnement. Des progrès considérables peuvent être réalisés en ce qui concerne la puissance spécifique, en remplaçant d'une part l'électrolyte liquide par une phase adsorbée mobile, et en faisant traverser d'autre part un élément de pile microporeux par le mélange gazeux du comburant et du combustible.

Les dispositifs électrochimiques classiques utilisant la réaction



$$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$$

impliquent trois types d'électrolytes : soit un liquide (1), (2), soit un solide semi-conducteur (3), (4), soit encore une membrane échangeuse d'ions. Les circuits d'hydrogène et d'oxygène gazeux sont indépendants. Les réactions anodiques et cathodiques sont déterminées uniquement par la nature des gaz, celle de l'électrode et de l'électrolyte.

La conception d'un élément peut être simplifiée aux deux conditions suivantes :

1° les deux électrodes sont susceptibles de fonctionner sélectivement, l'une en anode, l'autre en cathode dans le mélange comburant-combustible;

2° l'élément est perméable aux gaz.

J. Lenoir (6) a montré que des ions peuvent diffuser rapidement dans la phase adsorbée d'une masse d'alumine microporeuse à condition que la pression relative de vapeur d'eau soit supérieure à celle qui correspond à une monocouche. Charles Eyraud et ses collaborateurs (7) ont mis en évidence la mobilité des molécules d'eau adsorbées sur une paroi poreuse d'alumine lorsque la pression relative est supérieure à celle qui correspond à la monocouche. On en déduit que la phase adsorbée peut, dans certaines conditions de température et de pression, jouer le rôle d'un « film électrolyte ».

Un élément de pile a été obtenu à partir d'une membrane microporeuse perméable, aussi mince que possible, constituée d'un matériau convenable, minéral ou organique (alumine, gel de silice, polymère, etc). La cathode est une lame de métal poreuse, en cuivre ou en nickel par exemple. L'anode est déposée par évaporation sous vide de platine ou de palladium. L'épaisseur totale de l'élément n'est limitée que par des difficultés technologiques, faciles à tourner.

Dans l'air humide la différence de potentiel aux bornes des électrodes d'un élément poreux Ni—Al_2O_3—Pd manifeste le phénomène d'oxydation du nickel. La force électromotrice en circuit ouvert est de — 350 mV. Si l'on admet alors de l'hydrogène pur à travers l'élément, la force électro-

motrice s'inverse, pour atteindre la valeur de + 600 mV en circuit ouvert et décroître ensuite lentement. La transformation de la pile électrochimique en pile à gaz est ainsi mise en évidence. La tension peut être maintenue à sa valeur maximale par addition au courant d'hydrogène d'une quantité convenable d'oxygène (5 à 10 % par exemple). Il est possible de se tenir en dehors des limites explosives. On peut montrer qu'une distribution séparée des gaz sur les électrodes respectives ne se traduit par aucun gain sensible de la force électromotrice.

La résistance interne, de l'ordre de 50 000 Ω/cm^2 pour une épaisseur de 0,1 mm, peut être réduite de quatre manières différentes :

1° en diminuant l'épaisseur de la couche d'alumine;

2° en choisissant un matériau dont les propriétés chimiques superficielles augmentent la force ionique du film électrochimique (gel de silice, gel mixte silice alumine) ([8]);

3° en incorporant à l'alumine ou au mélange gazeux un constituant ionisable ; des traces d'ammoniaque dans le mélange combustible ramènent la résistance de 50 000 Ω/cm^2 à moins de 500 Ω/cm^2;

4° par augmentation de la température, à pression relative de vapeur d'eau constante.

L'eau produite par la réaction s'éliminant automatiquement dans la phase gazeuse, le problème de la dilution de l'électrolyte ne se pose pas.

Par association en série et en parallèle de ces éléments extra-minces il est possible de constituer des batteries d'encombrement réduit et de très faible masse. On peut envisager d'élaborer un élément de pile sous forme d'un tissu continu métallisé sur les deux faces.

(*) Séance du 6 mars 1961.

([1]) O. K. Davtyan, *Conversion directe de l'énergie chimique des combustibles en énergie électrique*, Moscou, Académie des Sciences, 1947.

([2]) F. T. Bacon, *Baema J.*, 61, 1954, p. 6-12.

([3]) E. Baur et H. Pries, *Z. Electrochem.*, 43, 1937, p. 727.

([4]) E. Gorin et H. L. Recht, *Mechanical Engineering Progress*, 55, 1959, p. 51.

([5]) W. T. Grubb et L. W. Niedrach, *J. Electroch. Soc.*, 107, n° 2, 1959, p. 131.

([6]) J. Lenoir, *Thèse*, Lyon, 1960.

([7]) Ch. Eyraud, P. Eyraud, P. Plurien, Y. Trambouze et R. Courtial, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3005.

([8]) L. de Mourgues, *Thèse*, Lyon, 1956.

(*Laboratoire de Génie chimique de la Faculté des Sciences de Lyon* et *Institut National des Sciences appliquées.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence de la recristallisation au voisinage de la température ordinaire sur les propriétés mécaniques des fils de plomb.* Note (*) de MM. **Denis Mayer** et **René Faivre**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les auteurs ont étudié, au cours d'expériences de traction interrompue, puis reprise après une période de repos sous charge nulle, l'influence du taux d'écrouissage juste avant relaxation sur les propriétés mécaniques des fils de plomb. Ils ont mis en évidence un phénomène de recristallisation qui est encore observable à — 10° C et montré l'existence d'un seuil d'écrouissage critique qui permet de distinguer expérimentalement la restauration de la recristallisation.

Nous utilisons comme matière première du plomb en grenailles dont l'insolubilité dans l'acide nitrique est de 200.10^{-6} et dont les impuretés les plus abondantes sont : Ag, 20.10^{-6}; Fe, 15.10^{-6}; Cu, 10.10^{-6}; As, 2.10^{-6}.

Les fils sont ébauchés au laminoir à gorges puis tréfilés. Chacune de ces opérations de mise en forme est suivie d'un recuit de 30 mn à 80° C qui détruit toute trace d'écrouissage. On obtient ainsi des fils parfaitement plastiques qui donnent à l'essai de traction des résultats reproductibles.

Les essais de traction ont été effectués sur des fils de 1,2 mm de diamètre à l'aide d'une micromachine Chèvenard équipée d'une cuve dans laquelle circule un liquide qui maintient le fil à la température choisie. A — 10° C nous utilisons de l'alcool éthylique refroidi et à 50° C du toluène chaud. La température est maintenue constante à ± 1° C près pendant toute la durée de l'essai. Nous avons vérifié dans le cas des fils de 1,2 mm de diamètre que nous utilisons, que le contact du liquide n'a pratiquement aucune influence sur l'allure de la courbe de traction.

La figure 1 montre que l'aspect des courbes de traction interrompue dépend beaucoup du taux d'écrouissage avant repos. Nous admettons que pour le taux d'écrouissage de 8 %, situé en deçà du seuil d'écrouissage critique (*fig.* 1 *a*), le métal se restaure alors que pour le taux de 15,5 % situé au-delà du seuil d'écrouissage critique (*fig.* 1 *b*), le métal recristallise. Cette interprétation est confirmée par la courbe de la figure 2 qui met en évidence le seuil d'écrouissage critique et permet de le déterminer de façon précise. Nous estimons à 9 % le seuil d'écrouissage critique et à 11,5 % le taux moyen d'écrouissage critique pour lequel la recristallisation est rapide (abscisse du point d'inflexion).

La figure 3 montre qu'au-delà du seuil d'écrouissage critique, la recristallisation est d'autant plus rapide et d'autant plus complète que le taux d'écrouissage avant relaxation est plus élevé.

Nous observons encore à — 10° C une véritable recristallisation caractérisée par un seuil d'écrouissage critique bien défini. La recristallisation est à la fois plus lente et moins complète qu'à la température ordinaire. Le taux d'écrouissage critique moyen est de 13,5 %.

A 50° C, le taux moyen d'écrouissage critique est de 10,5 %. La recristallisation est si rapide qu'elle se produit au cours de l'essai de traction

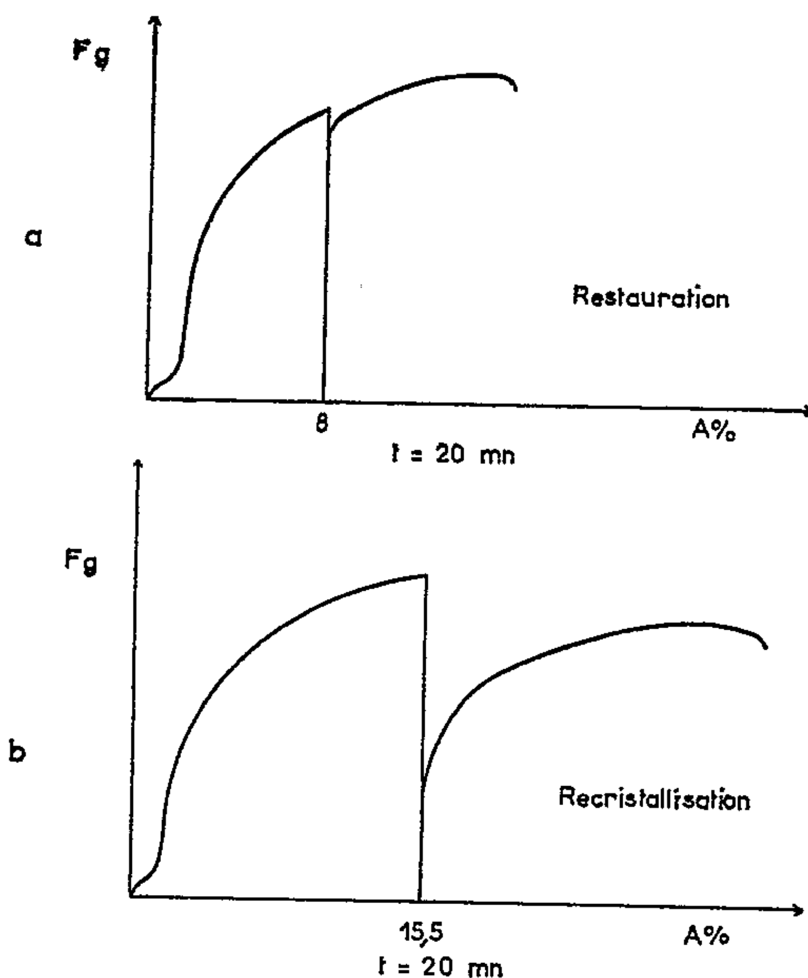


Fig. 1. — Courbes de traction interrompue : température ordinaire; repos sous charge nulle : 20 mn; taux d'écrouissage avant relaxation : *a*, 8 %; *b*, 15,5 %.

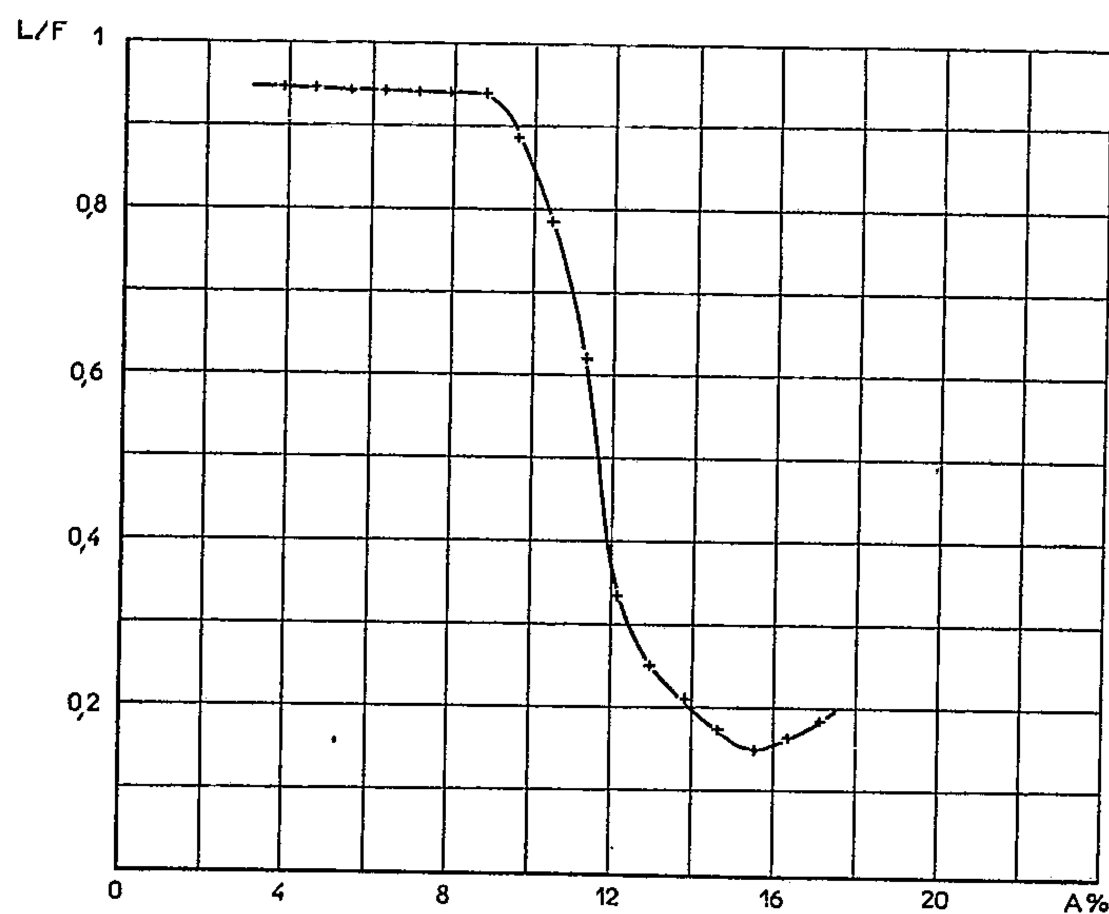


Fig. 2. — Variations du rapport L/F de la limite élastique L après repos à l'effort F appliqué avant relaxation en fonction du taux d'écrouissage A % : température ordinaire; taux d'écrouissage critique moyen : 11,5 %.

dès l'instant que la vitesse d'étirage est inférieure à 10 mm/mn (*fig.* 4 *a*). La rupture est évitée parce que le fil se consolide par recristallisation. Cette consolidation intervient en pleine période de striction à un stade de la

déformation où elle devient irréversible et la rupture fatale. On observe sur le fil de très nombreuses amorces de striction.

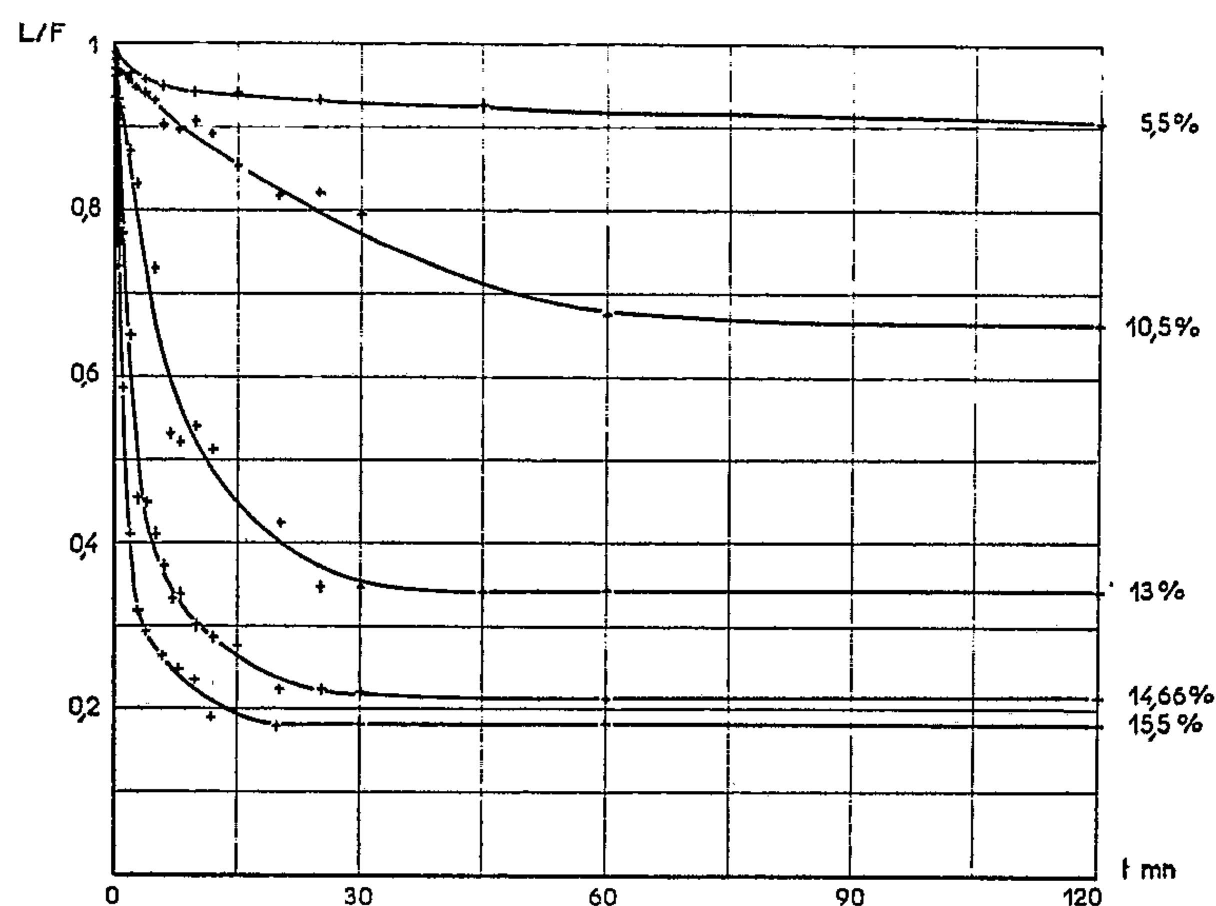


Fig. 3. — Variations du rapport L/F avec la durée de repos pour des taux d'écrouissage de 5,5, 10,5, 13, 14,66 et 15,5 %; température ordinaire.

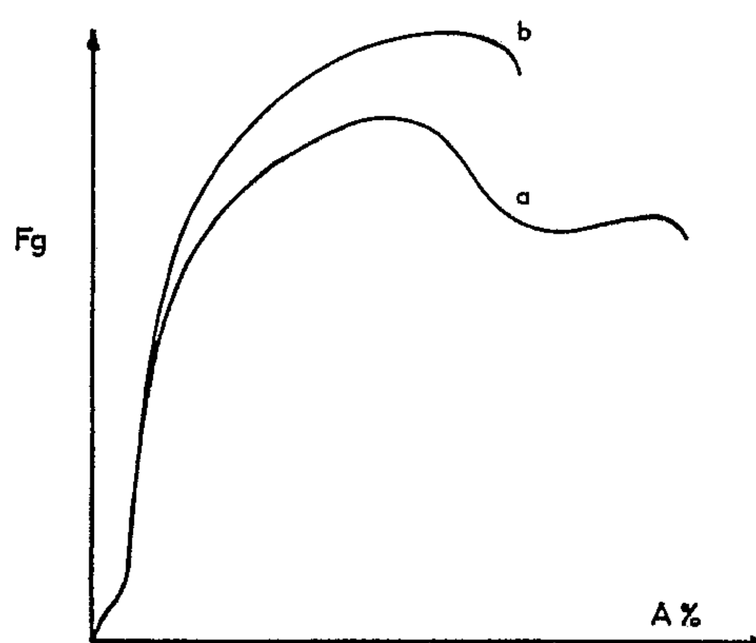


Fig. 4. — Influence de la vitesse d'étirage sur la courbe de traction obtenue à 50° C : *a*. vitesse de 10 mm/mn; *b*. 50 mm/mn.

La vitesse de recristallisation élevée explique la grande influence de la vitesse d'étirage sur la courbe de traction à 50° C (*fig.* 4 *a* et 4 *b*).

(*) Séance du 6 mars 1961.

(*Laboratoire de Physique de l'état métallique, Nancy.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Représentation physique de la systématique des éléments.* Note (*) de M. **Constantin Bedreag**, présentée par M. Louis de Broglie.

D'accord avec Fr. Paneth ([1]) et M. Haïssinsky ([2]), nous avons toujours placé les éléments Th^{IV}, Pa^{V}, U^{VI} dans les colonnes IV, V, VI de Mendéléev; d'accord avec ([1]) et partiellement avec ([2]), nous représentons le tableau des éléments en 18 colonnes selon leur structure électronique *s*, *p*, *d*, *f* : deux colonnes s_{1-2}, $6\,p_{1-6}$, $10\,d_{1-10}$; pour les terres rares, depuis 1916 et 1924 ([3]), guidé par une esquisse (*fig.* 1, côté gauche) qui représente la variation successive du degré maximal de valence des éléments par rapport à leurs nombres atomiques Z, nous inscrivons les 14 terres rares à valence III/IV dans une *colonne spéciale*, la 19e, située entre les colonnes III et IV de Mendéléev.

Depuis 1942 ([4]) et en accord avec ([1]), ([2]) et avec Irène Joliot-Curie (1944), nous avons établi une *seconde colonne des uranides*, $Z = (93\text{-}95)^{VI}$ à électrons profonds $5\mathfrak{f}_{1-3}$; enfin après 1955 ([5]), en accord avec ([2]), nous avons établi la *troisième colonne* de Cm et des transcuriens $Z = (96\text{-}103)$ à valence III et électrons profonds $5\mathfrak{f}_{7-14}$.

Récemment, parmi les riches données expérimentales de Glenn T. Seaborg ([6]), nous avons remarqué que les uranides $93\text{-}95 = M^{VI}$ sont entraînés dans leur composé acétate double d'uranydile MO_2^{++} et Na^+ par l'acétate correspondant d'uranyle UO_2^{++} et Na^+; ainsi les quatre éléments $(92\text{-}95)^{VI}$ forment un seul groupe homologue que nous situons dans la colonne VI de l'uranium.

La troisième colonne des transcuriens est placée dans la colonne XIX en prolongement des terres rares, avec l'observation que les éléments $(96\text{-}103)^{III}$ à électrons $5\,\mathfrak{f}_{7-14}$ sont les seuls homologues des terres rares $(64\text{-}71)^{III}$ à électrons $4\,\mathfrak{f}_{7-14}$ et à $\Delta Z = 32$.

Notre représentation physique de la Systématique des éléments (*fig.* 1, côté droit) provient de l'esquisse (*fig.* 1, côté gauche) transférée pour raisons d'imprimerie en six rangées horizontales; les deux premières contiennent les bases s_{1-2} et les métalloïdes à électrons p_{1-6}; les 3e, 4e et 5e contiennent en plus les métaux à électrons d_{1-10}; les 5e et 6e rangées contiennent les colonnes des éléments à électrons $4\mathfrak{f}$ et $5\mathfrak{f}$.

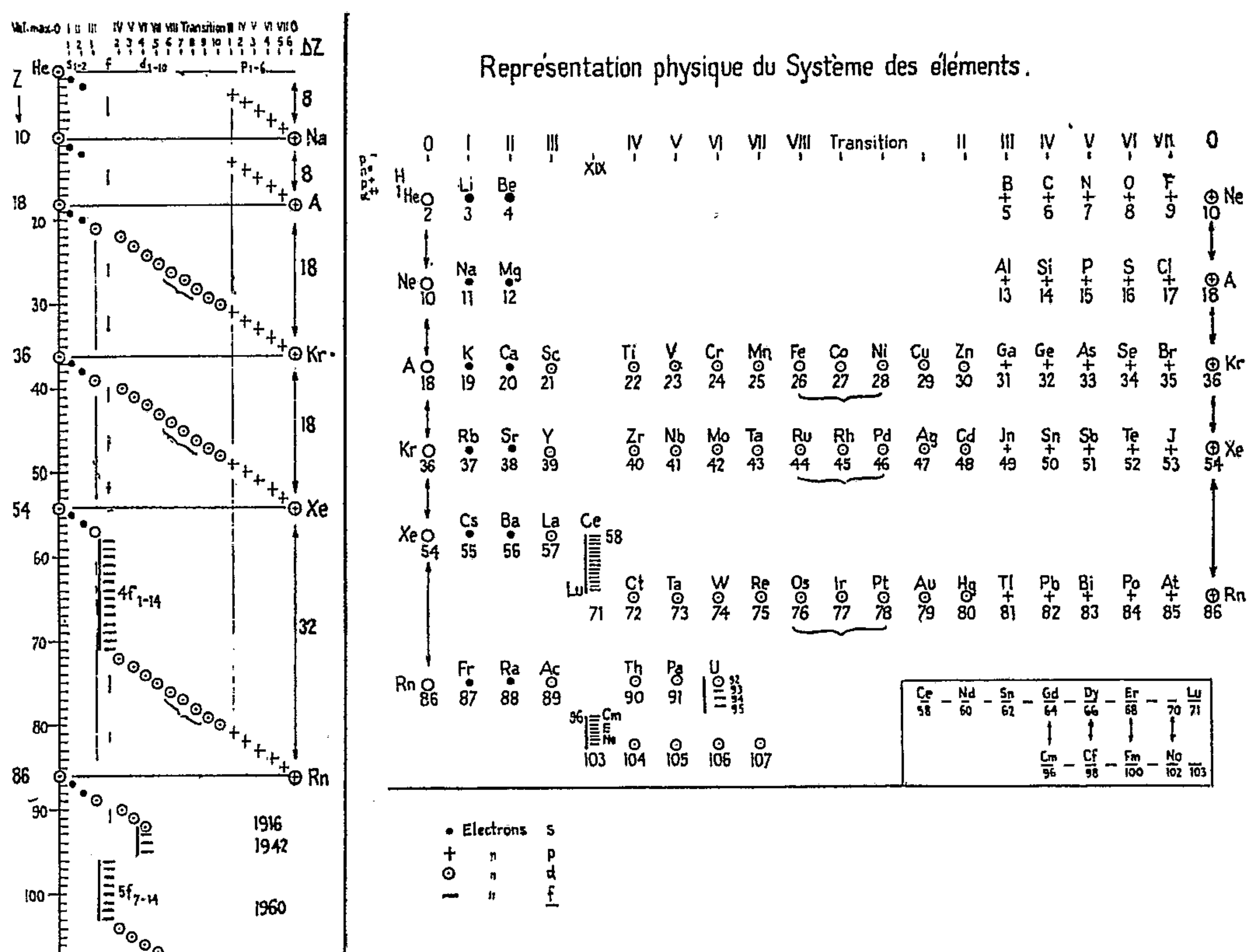
Cette représentation offre plusieurs avantages, dont :

a. les trois colonnes d'éléments : terres rares, uranides, transcuriens sont placées au dedans du tableau de Systématique;

b. à l'extrémité droite du tableau se trouvent groupés comme éléments à électrons *p* les anciens métalloïdes de Thénard, Dumas, Troost; le reste du tableau étant réservé aux nombreux métaux à électrons *s*, *d*, *f*;

c. parmi les nombreux paramètres physiques des éléments, qui s'encadrent normalement dans la représentation ci-dessus : structure électronique, volume atomique (Lothar-Meyer), etc., nous citons les densités, qui sont les plus caractéristiques : soit n le nombre d'atomes par centimètre cube [densité atomique ([2])]; A le nombre de masse atomique; ρ, masse spécifique; d, densité par rapport à l'eau; φ, volume atomique; nous avons

$$(1)\quad \begin{cases} n.\mathrm{A} = \rho = \ldots & \text{proportionnel à } d, \\ \varphi = \dfrac{\mathrm{A}}{\rho} = \dfrac{1}{n} = \ldots & \text{volume atomique } \varphi \text{ inverse de } n. \end{cases}$$



Dans le tableau I nous relevons pour les 4e et 5e rangées horizontales les nombres atomiques n en $10^{22}/\mathrm{cm}^3$, les densités d.

TABLEAU I.

	Zr.	Nb.	Mo.	Tc.	Ru.	Rh.	Pd.	Ag.	Cd.	In.	Sn.
d_4......	6,5	8,2	10,9	12	12,4	12,2	12	10,5	9,7	7,3	7,3
n_4......	4,25	5,6	6,3	6,8	7,25	7,21	6,75	5,85	4,4	3,8	3,7
n_5......	4,4	5,6	6,25	6,9	7,1	7	6,5	5,85	4	3,3	3,1
d_5......	13,3	16,6	19,3	20,9	22,6	22,5	21,5	19,3	13,6	11,9	11,3
	Ct.	Ta.	W.	Re.	Os.	Ir.	Pt.	Au.	Hg.	Tl.	Pb.

Par suite de la contraction atomique produite par les électrons f profonds des terres rares, la densité atomique n est du même ordre, même égale,

dans les rangées 4e et 5e; les densités d diffèrent, comme proportionnelles à A (1) et les A diffèrent du simple au double dans ces rangées.

Pour la 6e rangée :

	T.	Pa.	U.	Np.	Pu.	Am.	Cm.
n_6...	3,25	4,15	4,75	5,2 →	← 4,8	3,1	1,8
d_6...	11,5	15,5	18,5	19,5	18,7	11,7	7

Les densités d se maintiennent à des valeurs élevées, les densités atomiques n ont des valeurs faibles; la contraction 5f n'existe pas ou elle est faible; les électrons 5*f* se placent sur des niveaux d'énergie plus faibles que les correspondants 4f.

d. Une *précision* : les terres rares de la Physique sont les 14 éléments 58-71 à électrons 4f ; les La, Y, Zr, Th n'y entrent pas, parce qu'ils n'ont pas d'électrons f.

Conclusion. — Par les données et la précision ci-dessus, nous espérons avoir apporté une contribution utile aux controverses, confusions et variantes de représentation de la Systématique physique des éléments.

(*) Séance du 20 février 1961.

(1) F. PANETH, *J. Phys. Rad.*, 16, 1955, p. 753.

(2) M. HAÏSSINSKY, *Experientia*, 9, 1953, p. 117 et *Chimie nucléaire*, Masson, Paris, 1957, p. 197.

(3) C. G. BEDREAG, *Ann. Sc. Univ. Iassy*, 10, 1916, p. 145; *Comptes rendus*, 179, 1924, p. 766; 200, 1935, p. 1197.

(4) C. G. BEDREAG, *Comptes rendus*, 215, 1942, p. 537; *Naturwissenschaften*, 31, 1943, p. 490.

(5) C. G. BEDREAG, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1767; *Bull. St. Acad. R. P. R.*, 8, 1956, p. 829.

(6) GLENN T. SEABORG, *Transurane Elements*, Yale University, 1958.

(7) C. G. BEDREAG, *Stud. Cerc. Fizice, Iași*, 11, 1960, p. 15.

(*Université de Iassy.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur une série de di-cobalt III diol-acétates.* Note (*) de Mme **Dora Peschanski** et Mlle **Yvette Wormser**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les essais entrepris par différents auteurs ([1]) pour préparer un acétate du cobalt trivalent n'ont pas abouti à la détermination de composés définis; ces auteurs ont considéré les solides qu'ils ont isolés comme des mélanges.

En oxydant des solutions de sels cobalteux par les persulfates alcalins, en présence d'acide acétique et d'acétates alcalins, nous avons obtenu une série de composés correspondant à des formules définies; ces résultats permettent, en outre, d'identifier certains des solides obtenus par oxydation électrolytique par les auteurs cités. La préparation et les méthodes analytiques seront exposées dans uu Mémoire ultérieur, ainsi que l'étude physico-chimique des solutions. On obtient une poudre vert foncé, très hygroscopique, très soluble dans l'eau, dans l'acide acétique et dans l'alcool éthylique.

Le tableau représente les résultats analytiques relatifs à quelques préparations.

	(*a*).		(*b*).		(*c*).		(*d*).		(*e*).	
	Trouvé %.	Calculé pour (I)+5 H_2O.	Trouvé %.	Calculé pour (I)+2,8 H_2O.	Trouvé %.	Calculé pour (I).	Trouvé %.	Calculé pour (I)+0,308 $C_2H_4O_2$.	Trouvé %.	Calculé pour (II)+0,27 H_2O.
Co..........	25,5	25,5	27,2	27,2	29,6	29,4	7,72	27,5	31,2	31,4
C...........	20,8	20,75	22,41	22,1	26	23,95	24,05	24,85	21,13	21,3
H...........	4,9	4,96	4,04	4,55	4,0	4,72	4,19	4,06	4,79	4,0
$C_2H_3O_2$.....	-	51	59	54,4	59	59	62,4	61,2	51,8	52,4
$\frac{\text{Co III}}{\text{Co total}}$.....	0,641	0,667	0,667	0,667	-	0,667	0,668	0,667	0,661	0,667

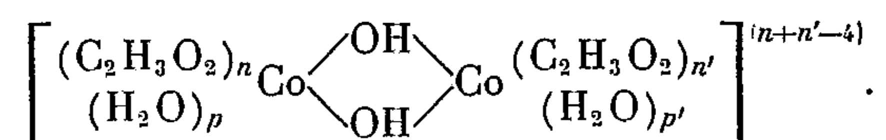
(I) correspond à la formule $\left[\begin{smallmatrix}(C_2H_3O_2)_3\\ H_2O\end{smallmatrix} Co \langle\begin{smallmatrix}OH\\OH\end{smallmatrix}\rangle Co \begin{smallmatrix}(C_2H_3O_2)_3\\ H_2O\end{smallmatrix}\right] Co$; (II) à $\left[\begin{smallmatrix}(C_2H_3O_2)_3\\ H_2O\end{smallmatrix} Co \langle\begin{smallmatrix}OH\\OH\end{smallmatrix}\rangle Co \begin{smallmatrix}OH\\ (C_2H_3O_2)_2\\ H_2O\end{smallmatrix}\right] Co$.

L'examen de ces résultats permet de tirer les conclusions suivantes :

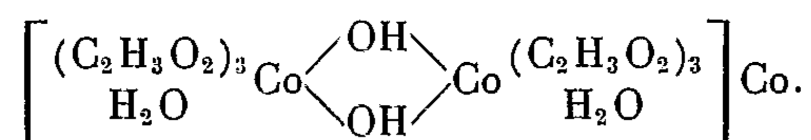
1° le rapport cobalt III/cobalt total est pour la plupart des préparations constant et égal à 2/3; ce qui conduit à assigner à l'ion cobalt bivalent le rôle de cation, au lieu de considérer le produit comme un mélange de sels de cobalt bi et trivalent;

2° il y a un déficit des charges négatives apportées par les ions acétates par rapport aux charges positives, apportées par la somme de 1 Co III^{+} + 1/2 Co II^{+}, qui est soit égal à une charge négative par atome de Co trivalent [préparations (*a*) à (*d*)], soit à 1,5 charge par Co III^{+} [préparation (*e*)]. Ce déficit est vraisemblablement compensé par des ions OH^{-}, soit sous forme d'un anion hydroxo simple $\left[Co\begin{smallmatrix}OH\\(C_2H_3O_2)_n\end{smallmatrix}\right]^{(n-2)-}$;

soit sous forme d'un composé diol dont l'anion est

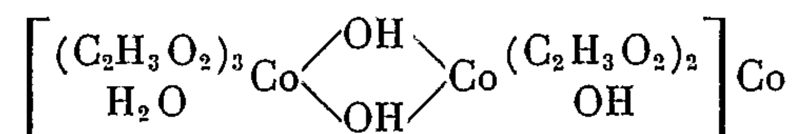


La structure diol nous paraît la plus correcte en raison du rôle que paraît jouer une seule molécule d'eau résiduelle par atome de cobalt III, que la systématique de Werner ne peut expliquer, par exemple dans le cas de l'anion hydroxotriacétate simple. Les préparations (*a*) à (*d*) correspondent donc au composé



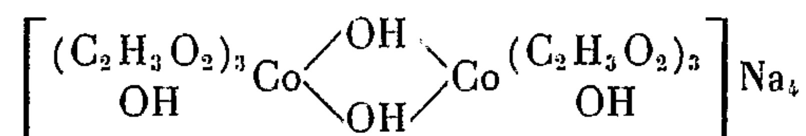
Cette structure apparente ces corps à l'oxalate complexe ou sel de Durrant et au malonate de Percival et Wardlaw [2].

La préparation (*e*) correspond à un composé laissé longtemps à l'air libre; la formation du composé

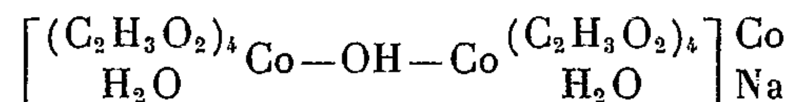


s'explique facilement à partir de la formule générale précédente par élimination d'une molécule d'acide acétique.

Deux préparations ont conduit à l'obtention de corps dont la composition paraît voisine des formules

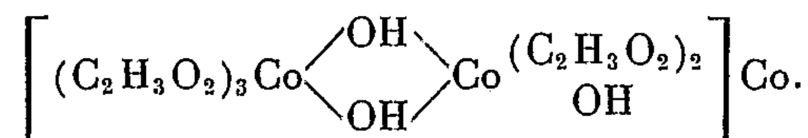


pour l'un et

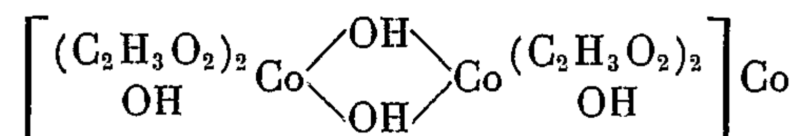


pour l'autre, mais le rendement était trop faible pour que les résultats d'analyse aient pu être confirmés.

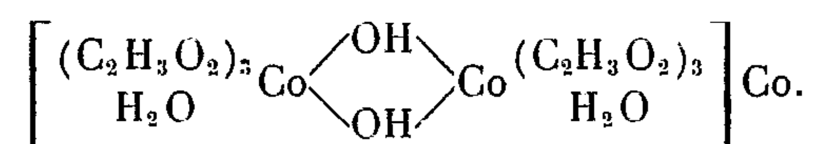
On peut rapprocher de ces résultats la composition du produit obtenu par Copaux [1]. Après déshydratation poussée sur la chaux vive, il trouve la composition brute suivante : $Co_4 (C_2H_3O_2)_{10} Co_2O + 5 H_2O$ qui correspond en fait à la formule



De même, plusieurs préparations de Sharp et White [1] semblent correspondre à nos formules : ainsi leurs produits 3 et 4 correspondent respectivement à



et à



Il semble donc acquis qu'on puisse obtenir une série de composés dinucléaires du cobalt trivalent où le groupement OH (et peut-être aussi le groupement acétate) jouent le rôle de ponts entre les deux atomes de cobalt III.

(*) Séance du 6 mars 1961.

(1) COPAUX, *Ann. Chim. Phys.*, 6, 1905, p. 555; SHARP et WHITE, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 110.

(2) DURRANT, *J. Chem. Soc.*, 87, 1905, p. 1781; PERCIVAL et WARDLAW, *J. Chem. Soc.*, 1929, p. 2628.

(*Faculté des Sciences, P. C. B. IV*, 1, *rue Victor-Cousin, Paris*, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Estimation de la température de cuisson d'une terre cuite archéologique.* Note (*) de M. **Marcel Guillot** et Mlle **Denise Halot**, présentée par M. René Fabre.

Les terres cuites anciennes se recarbonatent sous l'influence des agents atmosphériques, de sorte que seule la présence, dans leur diagramme de diffraction X, des raies de la wollastonite et de la pseudo-wollastonite, ou encore la détermination du rapport Ca soluble/Ca total, peuvent permettre de tirer de l'examen physico-chimique des conclusions relatives à la température de cuisson de la terre cuite archéologique examinée.

Dans un travail antérieur [1], nous avons montré que sur un échantillon de terre cuite, on pouvait, par détermination de la courbe de perte de poids à la thermobalance, et par diffraction de rayons X (technique de Debye et Scherrer), évaluer approximativement la température de cuisson préalable de l'échantillon, à condition que celle-ci se situe entre 600 et 900°, et que la cuisson ait été prolongée au moins pendant 1 h.

Avant de songer à en tirer une technique d'étude des terres cuites, il faut s'assurer que la conservation pendant un temps très long, dans des conditions atmosphériques variables, d'un échantillon de terre cuite, et, plus encore, la conservation très prolongée du même échantillon dans un sol humide, ne provoquent pas des modifications de composition chimique ou de structure physique qui interféreraient avec le phénomène étudié.

Comme dans l'étude préalable qui avait été faite on avait travaillé sur l'argile de Nabeul et l'argile de Gamarth, c'est-à-dire sur des terres provenant de deux gisements tunisiens situés à proximité de Carthage, et que nous disposions d'objets de fouilles puniques qui ont été explorées en particulier par P. Cintas, nous pouvions faire une comparaison entre les propriétés des échantillons de ces argiles, cuits par nous dans des conditions connues, et celles des tessons provenant de fouilles dont les conditions de cuisson étaient évidemment inconnues, mais dont on pouvait *a priori* admettre qu'ils avaient été façonnés à l'origine avec des argiles de compositions très voisines, sinon identiques, à celles de Nabeul et de Gamarth que nous avions entre les mains. Les essais ont porté sur des tessons d'âges différents, depuis le VIIIe siècle avant J.-C. (terres cuites généralement légères, fragiles, et jaune orangé) au IIIe siècle avant J.-C. (terres généralement blanc-gris, lourdes, et très dures).

Or, les courbes d'enregistrement des pertes de poids à la thermobalance obtenues avec des tessons provenant d'amphores puniques du VIIIe siècle (dont l'origine locale n'est pas certaine et qui étaient peut-être importées du Moyen-Orient) sont, à première vue, analogues à celles que fournissent l'argile de Nabeul non cuite, ou la même argile à peine cuite (par exemple :

600° < 1 h). Si nous établissons la comparaison avec la terre de Gamarth, au lieu de celle de Nabeul, la conclusion est la même. Nous serions donc tentés de penser que les échantillons archéologiques considérés ne peuvent pas avoir été cuits à plus de 500° (pendant plusieurs heures). Si même il s'agissait de l'argile de Gamarth, on devrait conclure qu'il n'y a pas eu de cuisson, ce qui est absurde. Il est donc manifeste que la terre cuite, dans les conditions où elle a été conservée, s'est altérée vraisemblablement avec recarbonatation de la chaux restée libre, et peut-être avec rehydratation de certains constituants.

Les terres beaucoup plus récentes, d'époque punique tardive (IIIe siècle), fournissent des courbes (perte de poids-température) dans lesquelles existe un point anguleux situé tout à fait comme sur les courbes témoins correspondant à des températures de cuisson élevées. La perte de poids est faible, et nous sommes conduits ici, par application directe des résultats antérieurs, à situer la température de cuisson aux environs de 790° ± 20°, en supposant qu'aucune recarbonatation n'a pris place après cuisson. En somme, certains des échantillons archéologiques semblent s'être altérés, et pas les autres.

Comme nous avons précédemment constaté qu'au-dessus de 800° apparaissent des raies qui semblent correspondre aux silicates monocalciques α et β, l'hypothèse qui vient à l'esprit est que, si la chaux libérée par décarbonatation de la calcite lors de la cuisson s'est combinée à la silice pour former un silicate de calcium, la transformation ultérieure, sous l'influence des agents atmosphériques, ne se produit pas, tandis que, si à une température de cuisson plus basse la calcite se transforme seulement en chaux vive non combinée, le maintien ultérieur de la terre cuite, au contact de l'air humide ou même sec, a provoqué une lente recarbonatation.

Cette hypothèse a été soumise à une vérification d'ordre analytique : On a d'abord examiné si le contact prolongé de l'argile récemment cuite avec une atmosphère d'anhydride carbonique à la température ordinaire suffisait à assurer une recarbonatation rapide. Le résultat a été négatif : ce traitement, même si on le prolonge plusieurs jours, ne fait pas réapparaître les raies de la calcite dans le diagramme de Debye et Scherrer. Il y a là un point surprenant. Peut-être la présence d'un excès d'humidité est-elle nécessaire. Peut-être aussi la chaux vive est-elle déjà engagée dans une combinaison. Quoi qu'il en soit, nous avons tenté d'éclaircir l'état du calcium dans la terre récemment cuite, et dans la terre cuite ancienne, en dosant, d'une part, le calcium soluble par traitement à l'acide chlorhydrique dilué (N) et titrage à l'aide du complexon III; d'autre part, le calcium total par fusion alcaline aux carbonate de sodium et carbonate de potassium, suivie d'une séparation de la silice et d'une précipitation par l'ammoniaque en présence de chlorure d'ammonium, et d'un titrage final au complexon III en milieu alcalin (norme AFNOR B 8-21).

Les résultats obtenus sur l'argile de Nabeul ont été les suivants :

	Ca soluble en % sur cuit.	Ca total en % sur cuit.	Ca soluble / Ca total.
Nabeul crue	16,5	17,3	0,95
600°- 1 h	16,5	17,3	0,95
600 - 9	16,4	17,3	0,95
700 - 1	16,3	17,3	0,94
700 - 9	16,1	17,3	0,93
800 - 1	15,4	17,3	0,89
800 - 9	14,6	17,3	0,84
900 - 1	14,1	17,3	0,82
900 - 9	13,55	17,3	0,78
1100 -10	5,1	17,3	0,30

L'argile de Gamarth donne des résultats tout à fait comparables.

Il ressort de ce tableau que 95 % environ du calcium de l'argile crue se trouvent sous forme de carbonate de calcium, et que la cuisson ne modifie le rapport Ca soluble/Ca total qu'à partir du moment où les silicates monocalciques se forment ($\geq$ 800°). Sur les tessons archéologiques les plus anciens (VIIIe ou VIIe siècle), on a trouvé le même nombre exactement pour le calcium soluble ou le calcium total, c'est-à-dire que le rapport est égal à 1. Au contraire, sur les terres plus récentes, dans lesquelles la diffraction de rayons X avait décelé la formation de silicates monocalciques, on trouve un rapport Ca soluble/Ca total de 0,54, qui correspond à une cuisson à 1000° environ, d'après le tableau précédent. Il y a donc bon accord avec les résultats de la diffraction X : Les tessons les plus anciens se comportent comme s'ils n'avaient été aucunement cuits, en ce qui concerne, bien entendu, la teneur en calcite.

Dans ces conditions, la conclusion générale à laquelle nous arrivons est que seule la présence de silicates de calcium peut donner une indication valable sur la température de cuisson. Le repérage des raies de la wollastonite et de la pseudo-wollastonite, ou la détermination du rapport Ca soluble/Ca total peuvent permettre de savoir si la terre a été cuite, soit au-dessous de 800°, soit entre 800 et 900°, soit, enfin, à 1000° ou plus, mais nos résultats ne permettent pas d'aboutir à une conclusion plus précise.

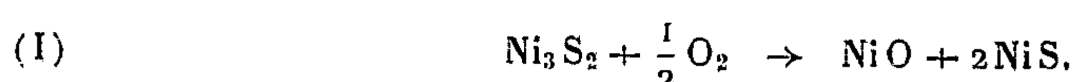
(*) Séance du 20 février 1961.

(1) M. GUILLOT et D. HALOT, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 745.

(*Laboratoire de Physique, Faculté de Pharmacie, Paris.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Les régimes d'oxydation du sulfure de nickel* Ni_3S_2. Note de MM. **Guy Pannetier** et **Jean-Louis Abegg**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs ont montré à l'aide de la thermobalance et des rayons X que l'oxydation du sulfure de nickel Ni_3S_2 s'effectue selon deux mécanismes bien différents suivant les conditions de température. A des températures comprises entre 250 et 300°, la réaction évolue suivant le schéma



$$Ni_3S_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow NiO + 2NiS. \qquad (I)$$

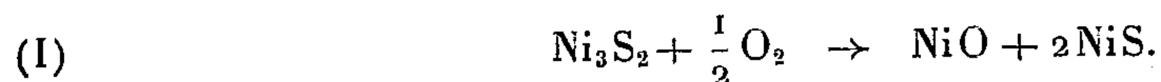
Au-dessus de 400° jusqu'à 750°, cette réaction n'a plus lieu de gauche à droite mais uniquement de droite à gauche et l'oxydation de Ni_3S_2 se fait directement en NiO et $NiSO_4$ sans passer par le stade précédent.

L'oxydation du sulfure de nickel Ni_3S_2 semble, jusqu'à présent, ne pas avoir été l'objet d'une étude détaillée. Dans la littérature (1), les seuls travaux relevés sont ceux de Kushima et Asano (2). Selon ces auteurs, l'action de l'oxygène sur Ni_3S_2 ne débute qu'au-dessus de 500°. La proportion des produits obtenus : l'oxyde de nickel et le sulfate anhydre, varie dans des limites fixées par les conditions de température. Elles sont le résultat tout d'abord de trois transformations élémentaires qui conduisent à Ni, NiO et $NiSO_4$. Ensuite, toujours d'après ces auteurs, le phénomène se complique du fait de nombreuses réactions secondaires.

Les conclusions auxquelles nous a conduit l'étude de ce phénomène sont tout autres. Du point de vue expérimental, elles ont été acquises grâce à l'utilisation de la thermogravimétrie et de la diffraction des rayons X. A ces deux techniques, nous avons adjoint dans certains cas les vérifications de la Chimie analytique. Le sulfure de nickel Ni_3S_2 utilisé est préparé par réduction du sulfate anhydre $NiSO_4$ par l'hydrogène à température inférieure à 340° selon une technique précédemment décrite (3). Nos essais ont été réalisés sur des prises de l'ordre du décigramme; les pesées et les mesures de température de l'échantillon sont faites de façon automatique toutes les 15 s environ.

Contrairement à ce qui avait été dit par Kushima et Asano, nous avons constaté que l'oxydation commence dès 230° C. Si l'on ne dépasse pas la température de 300°, l'isotherme de variation de masse en fonction du temps présente une allure classique, sans point d'inflexion, à vitesse régulièrement décroissante. La réaction s'achève très lentement et la masse tend asymptotiquement vers la valeur correspondant à une augmentation relative de 6,75 %. En dessous de 230°, la réaction cesse d'avoir une vitesse mesurable. Au-dessus de 305°, la masse ne tend plus vers la valeur asymptotique précédente (cote 6,75 %); au contraire, elle ne cesse de croître avec une vitesse quasiment constante, quoique très lente.

L'étude aux rayons X des produits obtenus par oxydation entre 250-300° nous révèle la présence des deux phases solides : NiO cubique face centrée et NiS hexagonal. Thermogravimétrie et rayons X sont en accord pour nous permettre d'écrire le schéma réactionnel suivant, correspondant bien à l'augmentation relative de masse de 6,75 % :



$$\text{(I)} \qquad Ni_3S_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow NiO + 2NiS.$$

Nous avons vérifié au moyen de l'analyse chimique que la réaction procédait par simple fixation d'un atome d'oxygène par molécule de Ni_3S_2. Il n'y a pas, en effet, de départ de soufre de la masse du sulfure. Nous l'avons vérifié en faisant barboter le courant d'oxygène qui passe sur le sulfure dans de l'eau oxygénée. Cette eau oxygénée ne contient après l'opération aucune trace d'acide sulfurique.

On pourrait penser que l'oxydation du sulfure Ni_3S_2 à plus haute température commence d'abord par le stade NiO + 2NiS que nous avons mis en évidence entre 250 et 300°. En réalité, il n'en est pas ainsi. L'oxydation de Ni_3S_2 ne se ramène pas à celle de NiS formé par la réaction (I). Le mélange (NiO + 2NiS) préparé suivant (I) ne subit aucune altération décelable si l'on ne dépasse pas 300° en atmosphère d'oxygène. A ce dernier nous pouvons substituer de l'azote ou faire le vide à cette même température; il n'y a aucune variation de masse; le mélange est stable. Mais en atmosphère inerte d'azote purifié ou sous vide, si l'on élève la température vers 350° nous constatons une évolution du mélange qui conduit à une diminution relative de masse de l'ordre de 6,7 %. L'identité de cette perte relative de masse et du gain présenté dans l'oxydation de Ni_3S_2 en dessous de 300° suggère que cette perte de substance soit attribuée au mécanisme inverse de la réaction (I). Cette hypothèse se trouve confirmée par les rayons X. Les spectres des produits de cette réaction conduisent à l'identification de la phase Ni_3S_2 en grandes proportions à côté de traces de NiO. Nous avons attribué cette présence de monoxyde NiO à des réactions secondaires d'oxydation de NiS ou Ni_3S_2 formé, en dépit de toutes les précautions prises pour l'élimination totale de l'oxygène. En effet la réaction

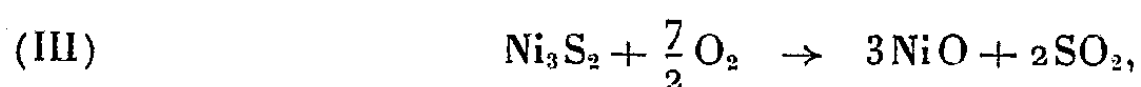


$$\text{(II)} \qquad NiO + 2NiS \rightarrow Ni_3S_2 + \frac{1}{2}O_2$$

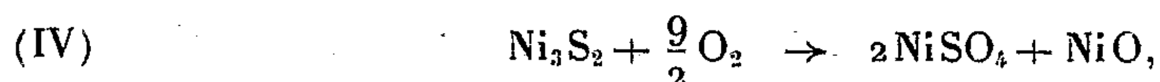
implique nécessairement la présence d'oxygène comme produit réactionnel. En outre, nous avons constaté au cours de la préparation du mélange (NiO + 2NiS) selon (I) que ce dernier présentait une masse légèrement supérieure à la masse théorique calculée à partir de Ni_3S_2. Nous avons attribué cet excédent de poids d'environ 0,5 % au phénomène d'adsorption de O_2 soit sur NiO, soit sur NiS et cet oxygène adsorbé intervient alors dans la formation de NiO. Notons enfin que le mélange NiO + 2NiS

conservé à l'air contient au bout de 15 jours environ, 2 % en poids de gaz adsorbés. L'évolution du mélange sous vide ou sous azote conduit alors à des quantités plus notables de NiO nettement sensibles à la thermobalance (Δp % entre 8 et 9 %).

L'étude de la réaction (II) nous amène à penser qu'au-dessus de 400°, celle-ci présente une vitesse suffisamment grande pour interdire à ces températures l'existence d'une première phase d'oxydation suivant le schéma (I). Nous nous proposons, dans un Mémoire ultérieur, de compléter cet exposé sommaire de l'oxydation de Ni_3S_2 et, en particulier, de préciser ses aspects entre 400 et 750°. Disons simplement à ce sujet que dans ce domaine de température, l'oxydation évolue suivant deux réactions parallèles



$$\text{(III)} \qquad Ni_3S_2 + \frac{7}{2}O_2 \rightarrow 3NiO + 2SO_2,$$



$$\text{(IV)} \qquad Ni_3S_2 + \frac{9}{2}O_2 \rightarrow 2NiSO_4 + NiO,$$

C'est entre 300 et 400° que l'oxydation de Ni_3S_2 présente les aspects les plus variés puisqu'aux quatre réactions déjà signalées se superpose également l'oxydation du monosulfure NiS formé par la réaction (I). Une étude parallèle de l'oxydation de NiS, des données cinétiques concernant les quatre réactions décrites nous permettront alors de parvenir à une meilleure connaissance des phénomènes intervenant dans ce domaine particulièrement complexe de l'oxydation de Ni_3S_2 entre 300 et 400°.

(1) P. PASCAL, *Nouveau Traité de Chimie minérale*, X; MELLOR, *A Comprehensive treatise of Inorganic Chemistry*, XV; *Chemical Abstracts*, de 1933 à 1960 inclus; *Bull. Signal. C. N. R. S.*, 1940 à 1960 inclus.

(2) J. KUSHIMA et N. ASANO, *Nippon Kogyo Kaishi*, 73, 1957, p. 103-108.

(3) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1784; G. PANNETIER et J. L. ABEGG, *Bull. Soc. Chim.* 1961, p. 186.

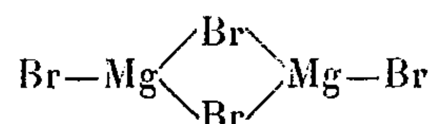
(*Laboratoire de Chimie générale du Centre d'Orsay de la Faculté des Sciences de Paris, 12, rue Cuvier, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANOMÉTALLIQUE. — *Étude par spectroscopie infrarouge de la solvatation dans les solutions de Grignard.* Note (*) de M. **Raymond Hamelin** et Mme **Simone Hayes**, présentée par M. Jean Lecomte.

Le spectre infrarouge des solutions éthérées du composé de Grignard et, de façon plus générale, d'acides de Lewis présente, à côté du spectre de l'éther, des absorptions que nous attribuons aux molécules de solvant liées par la coordination à l'atome métallique.

La solvatation, essentielle dans les solutions de Grignard, est mal connue. Nous l'avons étudiée par spectrographie infrarouge.

Une analyse des spectres des solutions éthérées de $MgBr_2$, C_6H_5MgBr et $(C_6H_5)_2Mg$ a été publiée par W. Zeil [1]. Cet auteur a attribué les fréquences observées à 780 et 900 cm^{-1} à des vibrations du système



En fait, nous pensons que ces deux absorptions proviennent des molécules d'éther éthylique coordinées sur l'atome de magnésium.

Le spectre de l'éther éthylique pur n'a pas encore été complètement interprété; on fait généralement correspondre la fréquence 932 cm^{-1} à la vibration de valence antisymétrique du système C—O—C [2].

Les spectres ont été enregistrés à l'aide d'un appareil « Perkin-Elmer 21 » avec prisme en chlorure de sodium. Les concentrations des solutions éthérées étaient de l'ordre de 1 milliatome de magnésium par gramme. Les cellules utilisées avaient une épaisseur de 0,025 mm environ. Le repérage des fréquences n'a été précisé, par l'utilisation d'une bande de référence du polystyrène, que pour les solutions éthérées de EtMgCl, EtMgBr et EtMgI. Les solides étudiés ont été dispersés dans le nujol.

TABLEAU I.

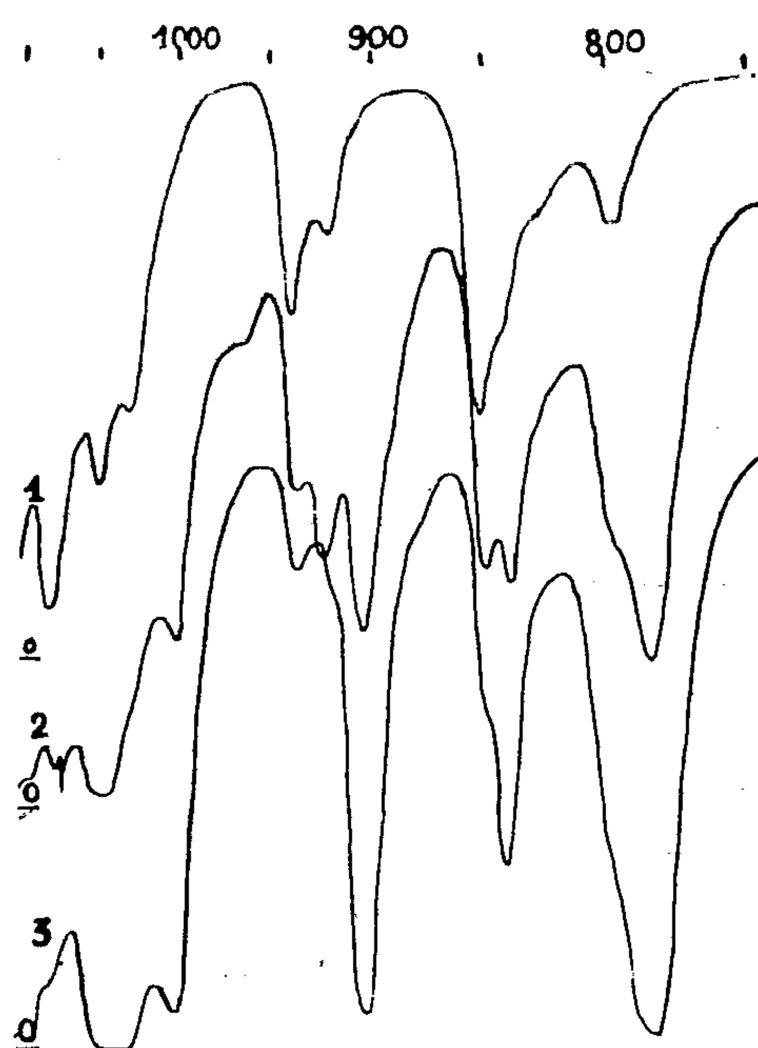
Fréquences d'absorption de l'éther éthylique et de diverses solutions éthérées.

(Les astérisques indiquent les fréquences que nous pensons résulter du déplacement du maximum d'absorption de l'éther à 932 cm^{-1}.)

Et_2O	1 071	1 042	1 022	932	917	842	792
$MgCl_2$	1 003	903*	838	783			
$MgBr_2$	998	900*	835	780			
Et_2Mg	998	975	926*	885	835	783	
EtMgCl	1 003	968	920*	902*	835	781	
EtMgBr	1 000	968	920*	900*	834	780	
EtMgI	1 000	920*	898*	833	776		
BuLi	1 006	968	886*	837	788		
$AlCl_3$	1 003	882*	838	770			
$AlBr_3$	900*	838	770				

Les spectres des solutions de Grignard présentent vers 950 cm^{-1}, à côté des bandes d'absorption caractéristiques de l'éther, des maximums d'absorption déplacés systématiquement vers les faibles fréquences (tableau I et figure). Le domaine des fréquences plus élevées ne paraît pas perturbé.

Le même phénomène s'observe pour les solutions éthérées des composés présentant le caractère d'acides de Lewis : $MgBr_2$, Et_2Mg, $AlCl_3$, $AlBr_3$ ou BuLi. Pour les dérivés chlorés, bromés et iodés symétriques ou mixtes, de même structure, le déplacement croît légèrement des premiers aux derniers.



1. Éther éthylique.
2. Solution éthérée de EtMgBr.
3. Solution éthérée concentrée de $MgBr_2$.

Nous avons remarqué, dans les spectres des dérivés alcoylés, des absorptions vers 970 et 925 cm^{-1} qui n'existent pas dans ceux des halogénures simples.

L'attribution des bandes supplémentaires à l'éther coordiné au métal est confirmée par les expériences suivantes :

a. dans une solution éthérée de $MgBr_2$, l'addition d'une faible quantité d'eau provoque la diminution des absorptions à 998, 900, 835 et 780 cm^{-1};

b. nous avons progressivement évaporé le solvant jusqu'à des températures voisines de 200°. Le spectre de l'éther disparaît d'abord, laissant subsister les bandes supplémentaires. Celles-ci s'effacent à leur tour et le solide résiduel présente un spectre nouveau.

Le même phénomène se produit dans d'autres éthers-oxydes utilisables comme solvants d'organomagnésiens (tableau II). On observe dans la même région l'apparition de bandes nouvelles déplacées vers les faibles

TABLEAU II.

Solvant.	Soluté.							
Tétrahydrofuranne	–	1 075	1 033	912				
	Br_2Mg	1 028	878					
	EtMgBr	1 028	877					
i-Pr_2O	–	1 077	935	908	852	798		
	EtMgBr	957	886	846	772			
Bu_2O	–	983	964	932	902	864	838	738
	EtMgBr	923	883	826				

fréquences. L'évaporation du solvant donne lieu aux mêmes constatations que dans le cas de Et_2O. Ces observations confirment et précisent l'importance de la coordination de l'éther dans les solutions de Grignard. La similitude des spectres des solutions éthérées de $MgBr_2$ et des magnésiens mixtes est tout à fait remarquable.

Elle nous semble particulièrement compatible avec des hypothèses concernant la composition de ces solutions publiées récemment ([3]).

Une étude de la stabilité thermique de ces liaisons de solvatation sera publiée très prochainement.

(*) Séance du 6 mars 1961.

([1]) W. ZEIL, *Z. Elek.*, 56, 1952, p. 789.

([2]) YOICHIRO et MASHIRO, *Nippon. Kagaku. Zasshi*, 80, 1959, p. 593.

([3]) A. KIRRMANN et R. HAMELIN, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2990.

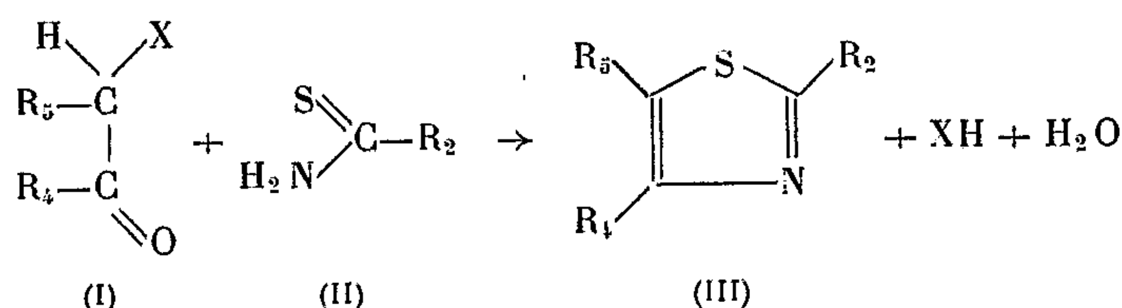
(*Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse d'alcoyl-2 thiazoles*. Note (*) de MM. **René Didier** et **Jacques Metzger**, présentée par M. Marcel Delépine.

De nouveaux alcoyl-2 thiazoles ont été préparés par cyclisation d'un amide et de chloro-2 éthanal anhydre au moyen du pentasulfure de phosphore en présence de dioxanne.

Dans le cadre d'une étude des facteurs de réactivité en série hétérocyclique, nous avons réalisé la synthèse des quatre composés suivants : méthyl-2, éthyl-2, isopropyl-2, tert. butyl-2 thiazoles (numérotage : soufre = 1, azote = 3).

Le principe de la méthode adoptée pour ces synthèses est classique ([1]) : un thioamide (II) est mis en réaction avec le dérivé α halogéné d'un aldéhyde ou d'une cétone (I) : il se produit une élimination d'acide halogéné et la cyclisation résulte du départ d'une molécule d'eau.



Les divers modes opératoires qui ont été proposés pour conduire cette cyclisation se distinguent par la nature des réactifs mis en œuvre. On peut partir du thioamide lui-même lorsqu'il est aisé à préparer et isoler (thioéthanamide, thiobenzamide par exemple) mais, selon une remarque de Hromatka ([2]), il est possible de le remplacer par un mélange de l'amide correspondant et de pentasulfure de phosphore. Dans ce dernier cas l'emploi d'un solvant est indispensable pour régulariser la réaction qui, avec certains amides, pourrait devenir explosive ([3]) : le benzène et le toluène ont été utilisés, mais c'est le dioxanne pur et anhydre qui donne les meilleurs résultats.

Le réactif α halocarbonylé qu'on doit opposer au thioamide pour obtenir un thiazole insubstitué sur les sommets 4 et 5 est en principe un halo-2 éthanal. Jusqu'ici on a généralement utilisé un dérivé du chloro-2 éthanal, plus facile à conserver que l'aldéhyde chloré lui-même : son acétal diéthylique ([4]) qu'on désacétalise au moment de la réaction, le dichloro-1.2 éthoxyéthane ([5]), le trimère du chloro-2 éthanal qui se dépolymérise spontanément au cours de la réaction, le semi-hydrate stable du chloro-2 éthanal, préalablement déshydraté par l'anhydride acétique ou par un déshydratant minéral, au sein du toluène.

Ayant mis au point une technique simple de préparation du chloro-2 éthanal anhydre, c'est sous cette forme que nous l'avons utilisé pour nos synthèses selon le mode opératoire suivant :

On mélange énergiquement 1,5 mole d'amide et 0,4 mole de P_2S_5 au sein de 100 ml de dioxanne anhydre et pur. Pour les amides les plus lourds la réaction doit être accélérée par un chauffage modéré au bain-marie. On ajoute lentement 1,5 mole de chloro-2 éthanal anhydre, fraîchement préparé : la réaction étant vive on maintient un faible reflux en réglant convenablement l'addition de ce réactif. La réaction terminée on hydrolyse, entraîne à la vapeur d'eau le dioxanne en milieu acide et le thiazole en milieu basique. Le produit est purifié par chauffage à reflux sur de la soude (sauf pour le dérivé tert. butylé qui est sensible aux alcalis) puis sur copeaux de cuivre. Un dernier traitement à l'hydrure de calcium suivi d'un fractionnement sur une colonne donne un thiazole pur et anhydre qu'on conserve en ampoules scellées sous vide. Rapporté au chloroéthanal le rendement en produit pur varie, dans cette série, entre 28 et 41 %; il peut encore être amélioré, mais il faut tenir compte du fait que, dans la synthèse des thioamides eux-mêmes, le rendement rapporté à l'amide dépasse rarement 30 % [7].

Des quatre bases thiazoliques obtenues par cette méthode, seules les deux premières étaient déjà connues [5], [6]. Ce sont des liquides incolores d'odeur très particulière dont les principales propriétés physiques sont résumées dans le tableau :

Alcoyl R_2 (III).	É (°C/mmHg).	n_D^{25}.	Picrate F (°C) (*).	Rendement chloroéthanal (%).
Méthyl..........	126-127/760 [127,5-128/760 [5]]	$1,510_5$	151 [153 [4]]	28
Éthyl...........	66,5-67/46 [73-76/70 [6]]	$1,507_5$	130 [125,5-126 [6]]	28
i-propyl.........	75/46	$1,497_0$	146	41
t-butyl..........	75/40	$1,491_0$	109-110	27

(*) Point de fusion instantané sur banc chauffant.

Préparation du chloro-2 éthanal anhydre : le chloro-2 éthanal est préparé par action en milieu aqueux du chlore sur le chlorure de vinyle. Du milieu réactionnel on extrait par fractionnement le semi-hydrate ($É_{760}$ 80-85°) qui cristallise au refroidissement. La déshydratation de ce semi-hydrate est réalisée par passage des vapeurs de ce dérivé sur une colonne de chlorure de calcium anhydre porté à 95° C. Le chloro-2 éthanal anhydre est condensé et doit être utilisé rapidement pour les cyclisations. Sa polymérisation est d'autant moins rapide qu'il est plus pur.

L'étude physicochimique de ces thiazoles est actuellement en cours.

(*) Séance du 6 mars 1961.

(1) R. H. WILEY, D. C. ENGLAND et L. C. BEHR, dans *Organic Reactions*, 6, 1951, p. 368 et suiv. (éd. Wiley).

(2) HROMATKA, Brevet U. S. nº 2 160 867 (*Chem. Abst.*, 33, 1939, p. 7320).

(3) R. P. KURKJY et E. V. BROWN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 5778; *cf.* J. METZGER et J. BERAUD, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2362.

(4) J. MAC LEAN et G. D. MUIR, *J. Chem. Soc.*, 1942, p. 383.

(5) R. MANZONI-ANSIDEI, *Gazz. Chim. Ital.*, 71, 1941, p. 680.

(6) H. ERLENMEYER, O. WEBER, P. SCHMIDT, P. KÜNG, C. ZINSSTAG et B. PRIJS, *Helv. Chim. Acta*, 31, 1948, p. 1142.

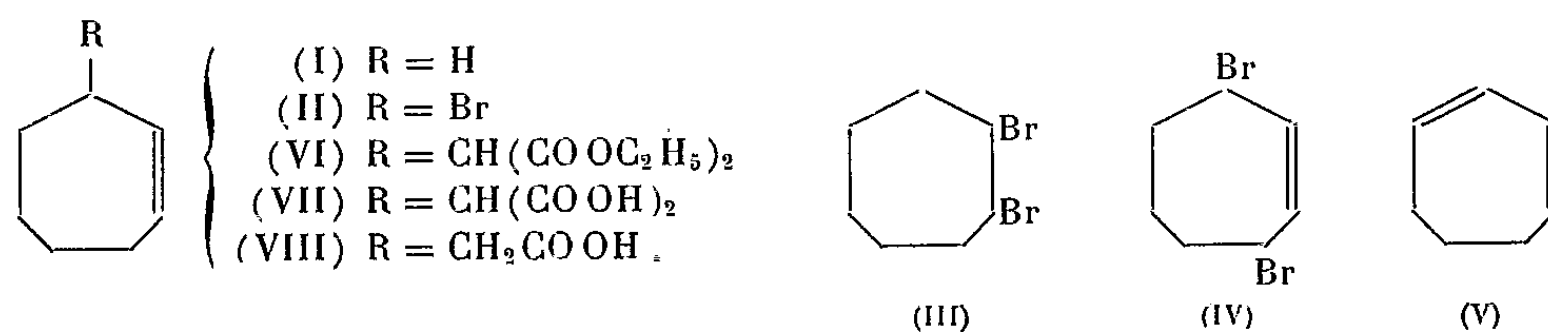
(7) R. N. HURD et G. DE LA MATER, *Chem. Rev.*, 61, 1961, p. 45.

(*Faculté des Sciences, Marseille.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude de quelques dérivés 2-cyclo-heptonylés*. Note (*) de Mme **Monique Mennrath** et M. **Michel Gaudcheau**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs ont étudié l'action du N-bromosuccinimide sur le cycloheptène et isolé dans cette réaction trois produits : le bromo-1 cycloheptène-2, le dibromo-1.4 cycloheptène-2 et le dibromo-1.2 cycloheptane. A partir du bromo-1 cycloheptène on a pu préparer le cycloheptadiène-1.3 et l'acide (cycloheptène-1)-yl acétique-3.

Alors que l'action du N-bromosuccinimide sur le cyclohexène (1), (2), (3) et le cyclooctène (1), (4) a été étudiée par de nombreux auteurs, l'action de ce même réactif sur le cycloheptène (I) n'a fait l'objet que d'un seul travail (5) au courant duquel aucun produit bromé défini n'a été isolé. Nous avons repris cette étude et pu identifier comme produits de la réaction, effectuée dans les « conditions de Ziegler » (1) : le bromo-1 cycloheptène-2 (II), le dibromo-1.2 cycloheptane (III) et le dibromo-1.4 cycloheptène-2 (IV) :



La débromhydratation du bromo-1 cycloheptène-2 par chauffage avec la quinoléine nous a conduit au cycloheptadiène-1.3. L'action du bromo-1 cycloheptène-2 sur le malonate d'éthyle sodé nous donne le (cyclo-heptène-1)-yl malonate d'éthyle-3 (VI). Cet ester malonique substitué a été facilement saponifié en acide malonique (VII). La décarboxylation de cet acide malonique nous a donné l'acide (cycloheptène-1)-yl acétique-3 (VIII).

Description des corps nouveaux obtenus. — L'action du N-bromosuccinimide sur le cycloheptène (I) ($É_{760}$ 115°; d_4^{20} 0,8228; n_D^{20} 1,4552) nous a donné les trois produits (II), (III) et (IV) suivants :

(II) bromo-1 cycloheptène-2, $C_7H_{11}Br$, Rdt 45 %, $É_{18,5}$ 83,5-85°; d_4^{18} 1,3446; n_D^{19} 1,5302 (R. M. calculée 39,62; R. M. mesurée 40,34); liquide jaune très pâle d'odeur caractéristique plus stable à l'air et à la lumière que le bromo-1 cyclohexène-2. Analyse : calculé %, C 48,02; H 6,33; Br 45,64; trouvé %, C 48,0; H 6,28; Br 45,32.

(III) dibromo-1.2 cycloheptane, $C_7H_{12}Br_2$, Rdt environ 10 %, $É_{18,5}$ 118-119°; d_4^{19} 1,6149; $n_D^{19,2}$ 1,5639 (R. M. calculée 47,85; R. M. trouvée 47,49). Analyse : Br %, calculé 62,40; trouvé 62,38.

(IV) dibromo-1.4 cycloheptène-2, $C_7H_{10}Br_2$, Rdt environ 2 %, $É_{18,5}$ 125-129°; n_D^{20} 1,5860. Analyse : Br %, calculé 62,90; trouvé 62,69.

(V) cycloheptadiène-1.3, C_7H_{10}, $É_{755}$ 119-120°; d_4^{20} 0,8650; n_D^{20} 1,4992; (R. M. calculée 31,39; R. M. trouvée 31,72); liquide incolore très mobile.

(VI) (cycloheptène-1)-yl malonate d'éthyle-3, $C_{14}H_{22}O_4$, Rdt 85 %, $É_{13}$ 157°; d_4^{19} 1,1366; $n_D^{17,4}$ 1,4675 (R. M. calculée 61,50; R. M. trouvée 61,80), huile incolore. Ce même ester malonique substitué a été obtenu par action du dibromo-1.2 cycloheptane (1 mole) sur le malonate d'éthyle sodé (2 moles). Dans ce cas on a pu déceler dans les produits de tête de la distillation du cycloheptadiène-1.3.

(VII) acide (cycloheptène-1)-yl malonique-3, $C_{10}H_{14}O_4$, cristaux incolores (benzène), F_{inst} 144° (avec décarboxylation).

(VIII) acide (cycloheptène-1)-yl acétique-3, $C_9H_{14}O_2$, huile incolore, $É_{15,3}$ 145°; $d_4^{22,5}$ 1,0395; $n_D^{21,5}$ 1,4826 (R. M. calculée 42,63; R. M. trouvée 42,32).

Chlorure de cet acide, $C_9H_{13}OCl$, $É_{16}$ 105°; huile incolore et réfringente d'odeur forte. Analyse : Cl %, calculé 20,55; trouvé 20,72. Amide correspondant, $C_9H_{15}ON$, cristaux incolores (benzène-éther de pétrole) F 130°. Analyse : N %, calculé 9,14; trouvé 9,20.

Nous poursuivons nos recherches par l'étude de l'action du N-bromosuccinimide sur le méthyl-1 cycloheptène-1, le méthyl-1 cycloheptène-2 et sur le méthène cycloheptane.

(*) Séance du 6 mars 1961.

(1) K. ZIEGLER, A. SPÄTH, E. SCHAAF, W. SCHUMANN et E. WINKELMANN, *Ann. Chem.*, 551, 1942, p. 80.

(2) D. R. HOWTON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 2060.

(3) R. A. BARNES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 145.

(4) A. C. COPE et L. L. ESTES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 1121.

(5) H. L. DRYDEN et B. E. BURGERT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 5636.

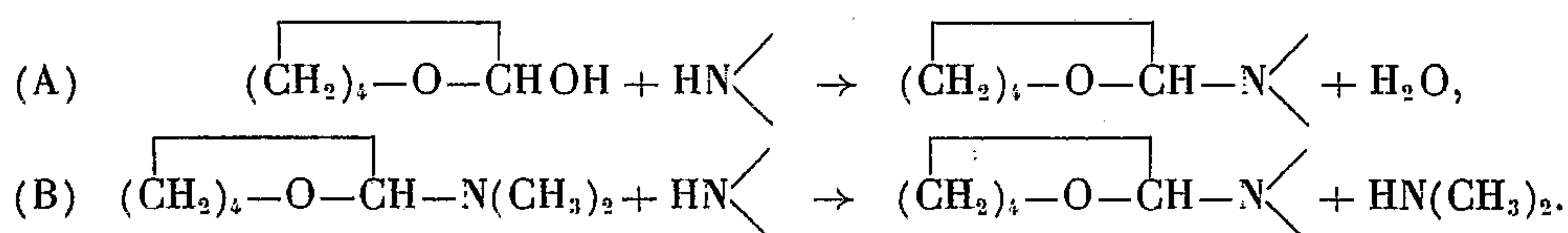
(*Laboratoire des Hydrocarbures, 2, rue Boussingault, Strasbourg.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation d'α-aminotétrahydropyrannes complexes et de polyalcoylolamines.* Note (*) de MM. **Charles Glacet** et **Jean-Claude Couturier**, présentée par M. Marcel Delépine.

On a obtenu avec de bons rendements des α-alcoylolaminotétrahydropyrannes hydrogénables en polyalcoylolamines.

Nous avons signalé jusqu'à présent trois méthodes d'obtention d'aminoépoxydes à partir d'amines saturées ou non saturées et d'oxyde vinylique ([1]), d'hémiacétal ([2]), ou d'α-aminoépoxyde ([3]). Rien ne s'oppose *a priori* à la préparation d'aminoépoxydes à partir d'amines complexes, pourvu que l'acidité des groupements fonctionnels soit trop faible pour provoquer l'acidolyse de la fonction amine. Nous avons vérifié que la présence d'une fonction éther oxyde (morpholine) ne gêne en rien la préparation de ces aminoépoxydes. Une fonction alcool au voisinage du groupement aminé diminue la stabilité thermique des amines α-époxylées; celles qui dérivent d'aminophénols sont encore plus fragiles.

La condensation d'une amine complexe et de l'α-hydroxytétrahydropyranne brut (A) fournit un produit souillé, même dans les cas favorables, par les sous-produits de la préparation de l'hémiacétal : le dihydropyranne résiduel, l'hémiacétal non transformé, l'oxyde de tétrahydropyrannyle et des corps à point d'ébullition élevé; ces impuretés ne sont pas gênantes si l'aminoépoxyde peut en être séparé par distillation. Mais la plupart des aminoépoxydes hydroxylés ne sont pas distillables; il est alors tout indiqué de les préparer par aminolyse du diméthylaminotétrahydropyranne (B), méthode qui fournit un produit plus pur. Celui-ci peut être utilisé à l'état brut pour des réactions ultérieures ou permet d'isoler plus facilement un alcoylolaminotétrahydropyranne cristallisé.


(A) $(CH_2)_4-O-CHOH + HN\langle \rightarrow (CH_2)_4-O-CH-N\langle + H_2O$,

(B) $(CH_2)_4-O-CH-N(CH_3)_2 + HN\langle \rightarrow (CH_2)_4-O-CH-N\langle + HN(CH_3)_2$.

Nous avons préparé les dérivés suivants (formule brute, nature de l'amine utilisée, méthodes de préparation, rendement, constantes physiques et dosage d'azote de l'aminoépoxyde).

α-éthylolaminotétrahydropyranne, $C_7H_{15}NO_2$; éthanolamine, (A), 84 %; $É_{0,6}$ 87-87°,5; n_D^{18} 1,4806; d_4^{18} 1,059. N %, calculé 9,65; trouvé 9,64.

α-diéthylolaminotétrahydropyranne, $C_9H_{19}NO_3$; diéthanolamine, (B), 96 % d'aminoépoxyde indistillable qui renferme environ 3 % de diéthanolamine.

α-morpholinotétrahydropyranne, $C_9H_{17}NO_2$; morpholine, (A), 61 % d'un produit impur contenant 9 % d'oxyde de tétrahydropyrannyle; (B), 97 %

de produit pur; $\acute{E}_{12}$ 111°,5; n_D^{20} 1,4809; d_4^{20} 1,052. N %, calculé 8,18; trouvé 8,15.

α-(*ω-hydroxyamyl*) *aminotétrahydropyranne*, $C_{10}H_{21}NO_2$; ω-hydroxyamylamine, (A), 76 %; F 41°,5-41°,8. N %, calculé 7,48; trouvé 7,44.

α-(*di-ω-hydroxyamyl*) *aminotétrahydropyranne*, $C_{15}H_{31}NO_3$; di-(ω-hydroxyamyl) amine, (B), 96 % en produit brut contenant environ 10 % de dialcoylolamine.

α-(*orthohydroxyphényl*) *aminotétrahydropyranne*, $C_{11}H_{15}NO_2$; orthoaminophénol, (B), 90 %; F_{inst} 118°,5. N %, calculé 7,24; trouvé 7,25.

α-(*parahydroxyphényl*) *aminotétrahydropyranne*, $C_{11}H_{15}NO_2$; paraaminophénol, (B), 70 %; F_{inst} 146°. N %, calculé 7,24; trouvé 7,22.

L'α-éthylolaminotétrahydropyranne ne peut être distillé sous 0,6 mm Hg qu'en présence de base, potasse ou carbonate de potassium, dont nous avons déjà signalé l'effet stabilisant. Les hydroxyphénylaminotétrahydropyrannes sont préparés à une température inférieure à 70°. Il ne nous a pas été possible d'obtenir le métahydroxyphénylaminotétrahydropyranne qui semble peu stable; il sera probablement nécessaire de bloquer la fonction phénol à l'état d'éther oxyde pour préparer l'aminoépoxyde dérivé du métaaminophénol.

Tous ces aminoépoxydes ont été authentifiés par leur hydrolyse en ω-hydroxypentanal et amine hydroxylée ou morpholine.

Certains d'entre eux ont été hydrogénés sur nickel Raney en alcoylol ou polyalcoylolamines. Dans l'alcool l'hydrogénolyse de la fonction amine est le plus souvent prépondérante; au contraire, dans le benzène les rendements en alcoylolamines sont élevés, bien que ces dérivés soient insolubles dans le benzène.

L'hydrogénation de l'α-éthylolaminotétrahydropyranne fournit (86 %) l'*ω-éthylolaminopentanol*-1 ([4]), F 27°, authentifié par sa déshydratation sur alumine en pipéridino-2 éthanol. Ce dernier a également été obtenu par action de l'oxyde d'éthylène sur la pipéridine ([5]); il a été estérifié en chloréthylpipéridine ([6]) transformée avec un rendement de 66 % en dipipéridino-1.2 éthane, selon une technique voisine de celle de Knorr ([7]).

L'*ω-diéthylolaminopentanol*-1, $C_9H_{21}NO_3$; $\acute{E}_{0,6}$ 173°,5-174°; n_D^{23} 1,4862; d_4^{23} 1,060, a été préparé avec un rendement de 80 % par hydrogénation de l'α-diéthylolaminotétrahydropyranne; il a été également obtenu par action de l'oxyde d'éthylène sur l'ω-éthylolaminopentanol-1.

Le *morpholino-5 pentanol*-1, $C_9H_{19}NO_2$; $\acute{E}_{10}$ 151°; n_D^{19} 1,4780; d_4^{19} 1,012; picrate F_{inst} 87°, est fourni quantitativement par l'hydrogénation de l'α-morpholinotétrahydropyranne.

L'hydrogénation de l'α-(ω-hydroxyamyl) aminotétrahydropyranne nous a donné 72 % de *di-(ω-hydroxyamyl) amine* identique à un échantillon préparé par une voie différente ([8]).

La *tri-(ω-hydroxyamyl) amine*, $C_{15}H_{33}NO_3$; $É_{0,6}$ 197-198°; n_D^{23} 1,4864; d_4^{23} 0,994, s'obtient avec un rendement de 67 % par hydrogénation du di-(ω-hydroxyamyl) aminotétrahydropyranne brut.

(*) Séance du 6 mars 1961.

(1) C. GLACET, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 635; C. GLACET et G. BONNEMAISON, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 305.

(2) C. GLACET, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 635; C. GLACET et Mme F. BLANCHARD-BIELLI, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1467.

(3) C. GLACET et D. VÉRON, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1347.

(4) I. SCRIABINE, *Bull. Soc. Chim.*, 1947, p. 456.

(5) K. KRASSUSKY et K. KOSSENKO, *J. prackt. Chem.*, (2), 115, 1927, p. 326.

(6) R. HAZARD, J. CHEYMOL, P. CHABRIER, E. CORTEGGIANI et F. NICOLAS, *Bull. Soc. Chim.*, 1951, p. 209.

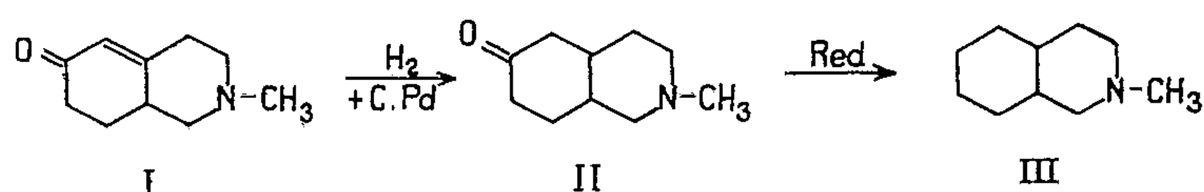
(7) L. KNORR, H. HORLEIN et P. ROTH, *Ber. der deutsch. Chem. Gesel.*, 38, 1905, p. 3141.

(8) C. GLACET et Mlle TH. M. DERAM, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 890.

(*Laboratoire de Chimie générale et organique de la Faculté des Sciences de Lille.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation des méthyl-2 oxo-6 décahydroisoquinoléines.* Note (*) de Mme **Simone Durand**, MM. **Robert C. Moreau** et **Xavier Lusinchi**, présentée par M. Georges Champetier.

La méthyl-2 oxo-6 décahydroisoquinoléine (II) peut être obtenue par hydrogénation de la méthyl-2 oxo-6 octahydro-1.2.3.4.6.7.8.8*a* isoquinoléine (I)



L'hydrogénation catalytique de (I) a été étudiée, d'une part, par les Anglais Marchant et Pinder [1], d'autre part, par les Américains Mc Elvain et Parker [2], qui utilisent tous le charbon palladié comme catalyseur. Les premiers [1] hydrogènent (I) sous forme de base en solution méthanolique. Ils attribuent à la cétone saturée (II) obtenue la structure trans (iodométhylate F 243°; picrate F 142°, puis transformation et F 218°). Les seconds [2] opèrent sur le chlorhydrate de (I) en solution aqueuse. Ils obtiennent ainsi (II) uniquement sous la forme cis (iodométhylate, F 271-275°). La structure cis est démontrée par réduction du groupe carbonyle selon Wolff-Kishner qui conduit à la méthyl-2 décahydroisoquinoléine cis, déjà décrite par Witkop [3].

En hydrogénant la base libre (I) selon Marchant et Pinder, nous avons obtenu un produit (II) qui est un mélange de deux isomères.

En effet :

1° il fournit un picrate dont le point de fusion n'est pas net et qui peut être séparé, bien que péniblement, par cristallisation fractionnée, en deux picrates fondant respectivement à 238° (*a*) et à 243° (*b*). Ces deux picrates (*a*) et (*b*) ont même formule brute et des spectres dans l'infrarouge qui présentent les mêmes bandes fonctionnelles [cétone à 1710 cm^{-1} et NH^+ à 2 690 cm^{-1} [4]] mais diffèrent dans la zone d'identification (entre 800 et 1350 cm^{-1});

2° il est séparable par chromatographie en deux groupes de fractions (A) et (B) :

— celles éluées en tête (A), qui fournissent un picrate, F 240° ayant un spectre infrarouge identique à celui du picrate (*a*) et un iodométhylate, F 270°;

— celles éluées en queue (B), qui donnent un picrate, F 245° ayant un spectre infrarouge identique à celui du picrate (*b*) et un iodométhylate, F 256°.

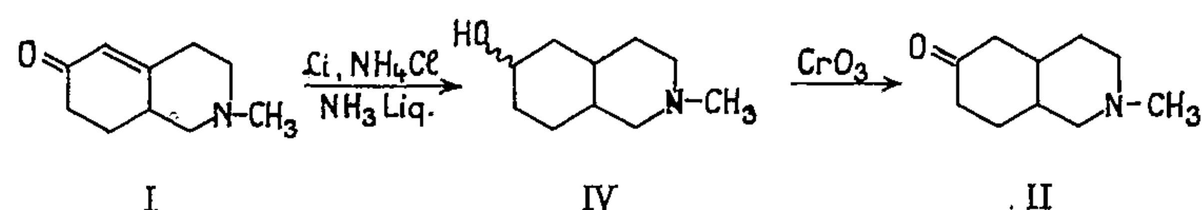
Les spectres infrarouges de ces deux fractions (A) et (B) présentent les mêmes bandes fonctionnelles (cétone à 1 710 cm^{-1}) mais diffèrent dans la zone d'identification (entre 800 et 1300 cm^{-1}).

En recourant à la technique utilisée par Mc Elvain et Parker, nous n'avons obtenu qu'un seul produit, identique à la fraction (A) ci-dessus [même spectre infrarouge, même picrate (F 240°), même iodométhylate (F 270°), les points de fusion n'étant pas déprimés par le mélange].

Nous pensons donc pouvoir attribuer à la fraction (A) la structure cis déterminée par Mc Elvain et Parker ([2]) et, à la fraction (B), la structure trans.

Nous avons ensuite tenté la réduction de (I) en (II) par voie chimique, ce qui, à notre connaissance, ne l'a encore jamais été. Nous avons appliqué à (I) la réaction de Birch utilisée par Van Tamelen et Proost ([5]) pour la préparation stéréospécifique de la trans-décalone à partir de la cétone α-éthylénique correspondante.

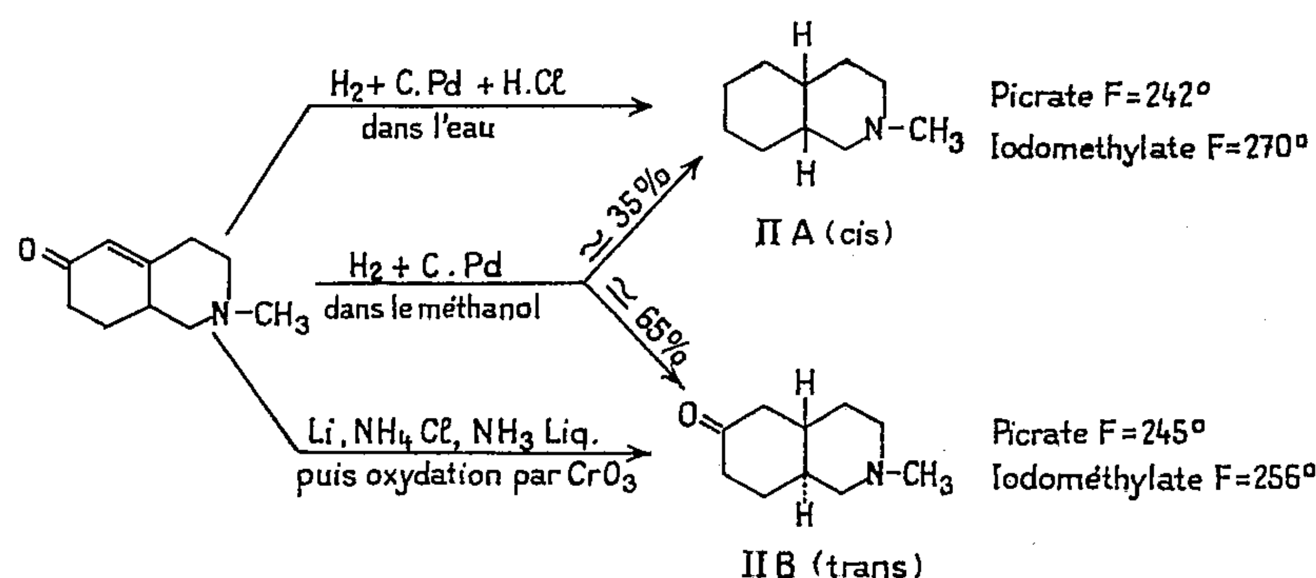
(I) fournit de cette façon l'alcool (IV) qui est oxydé en cétone (II) par l'anhydride chromique en milieu acétique.



Le produit (II) obtenu ($É_{13}$ 129°) n'est pas séparable en fractions différentes par chromatographie et est identique à la fraction (B) résultant de l'hydrogénation catalytique de (I) selon ([1]) [même spectre infrarouge, même picrate (F 245°), même iodométhylate (F 256°), ces points de fusion n'étant pas abaissés par mélange].

Il s'agit donc, là encore, de la méthyl-2 oxo-6 décahydroisoquinoléine trans.

Cette structure est confirmée par la réduction selon Wolff-Kishner qui fournit une huile dont le spectre dans l'infrarouge est dépourvu de bande cétonique et dont le picrate (F 236°) correspond bien à celui décrit par Witkop ([3]) pour la méthyl-2 décahydroisoquinoléine trans (F 237°).



En résumé, la technique de Mc Elvain et Parker nous a bien conduits à la méthyl-2 oxo-6 décahydroisoquinoléine (II A), de structure cis bien établie; au contraire, la méthode indiquée par Marchant et Pinder ([1]) ne nous a pas fourni comme nous le faisaient prévoir ces derniers auteurs, l'isomère trans (II B), mais un mélange de cis et de trans.

Par contre, la réduction de (I) par la méthode de Birch livre un alcool oxydable en méthyl-2 oxo-6 décahydroisoquinoléine trans (II B) pure, isomère qui à notre connaissance n'avait pas encore été isolé.

(*) Séance du 27 février 1961.

([1]) A. MARCHANT et A. R. PINDER, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 327.
([2]) S. M. MC ELVAIN et P. HAROLD-PARKER Jr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 5312.
([3]) B. WITKOP, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 2617.
([4]) KHUONG HUU QUI, *Thèse*, Paris, 1960.
([5]) E. E. VAN TAMELEN et W. C. PROOST Jr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 3632.

(*Laboratoire de Pharmacie chimique, Faculté de Pharmacie, Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Organométalloïdiques acétyléniques : dérivés propargyliques du soufre.* Note de MM. **Guy Pourcelot**, **Paul Cadiot** et **Antoine Willemart**, présentée par M. Georges Champetier.

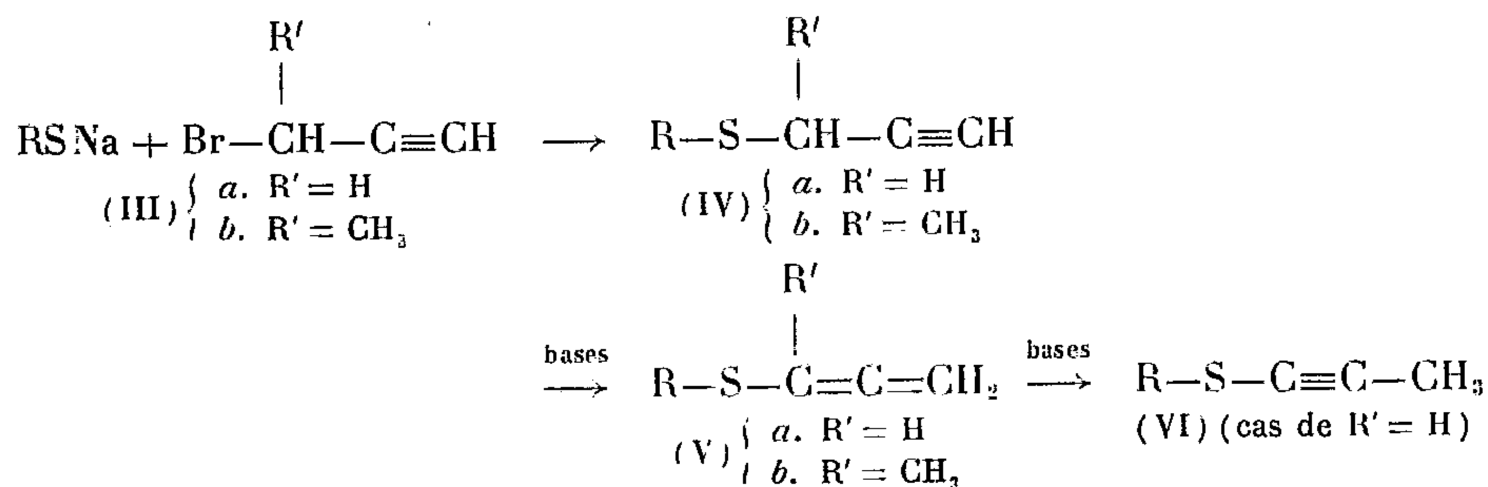
Les dérivés propargyliques du soufre peuvent être préparés par double décomposition entre un thiolate et un bromure propargylique. Ces composés s'isomérisent facilement sous l'action des bases en alléniques et en propynyliques correspondants, si leur structure le permet. Ils sont aisément transformés en sulfones par oxydation et en thioéthers alcools α-acétyléniques par condensation avec les cétones.

Si les dérivés alcynylés du soufre (I) ont été bien étudiés ([1]) leurs homologues propargyliques (II) n'ont fait l'objet que d'un nombre restreint de travaux ([2]) et ([3]). Encore faut-il signaler que la détermination exacte de leur structure ne paraît avoir bénéficié d'aucun support physicochimique :



Ces composés (II) ont été obtenus par double décomposition entre un thiolate et le bromure de propargyle ([2]), ([3]) ou par condensation d'un acétylénique sur un composé carbonylé en présence d'un thiol ([3]).

Nous avons réexaminé l'obtention et les propriétés des composés du type II.



Nous avons constaté qu'à température inférieure à 35°, en solution dans l'alcool absolu, la double décomposition des thiolates de sodium avec les bromures propargyliques (III *a*) et (III *b*) fournissent uniquement les composés propargyliques (IV *a*) et (IV *b*), quel que soit l'ordre de mélange des réactifs.

Par contre, à température supérieure à 35°, l'introduction des bromures (III) dans les thiolates (milieu basique faible) s'accompagne de la formation des alléniques (V *a*) et (V *b*) et même du propynylique (VI). Ce même résultat est observé dès 25-35° lorsque le thiolate est préparé en présence d'un excès d'éthylate ou d'hydroxyde de sodium (milieu basique fort).

Nous avons étudié cette prototropie d'une facilité inattendue en essayant de mettre en relief les facteurs principaux dont elle dépend : soit en isomérisant le mélange réactionnel dans les conditions où il ne se forme que le propargylique (IV *a*) en présence d'un excès connu de base à température et temps variables; soit en isomérisant ce propargylique (IV *a*) après isolement.

—R.	Solvant.	Base.	T (°C).	*t* (mn).	(IV *a*) (%).	(V *a*) (***).	(VI) (***).
C_2H_5—.....	THF	KOH (**)	20	210	50	+	+
C_2H_5—.....	THF	KOH (**)	55	30	0	0	+
C_6H_5—.....	Alcool absolu	C_6H_5SNa (*)	78	5	45-50	+	+
C_6H_5—.....	» »	C_6H_5SNa (*)	78	60	4-5	+	+
C_6H_5—.....	Eau-alcool	NaOH (*)	35	20-30	17	+	+
C_6H_5—.....	Alcool absolu	C_2H_5ONa (*)	35	20-30	4	+	+
C_6H_5—.....	» »	C_2H_5ONa (*)	78	150	0	0	+
C_6H_5—.....	THF	KOH (**)	20	15	0	0	+

(*) Excès de base d'environ 15%.

(**) 2 à 4 moles/mole.

(***) Présence qualitative constatée par spectroscopie infrarouge et Raman lorsqu'il y a mélange de (V) et (VI).

L'isomérisation de (IV *b*) s'arrête évidemment au stade allène (V *b*) (tétrahydrofuranne, potasse 4 moles/mole, 20°, 10 mm) : il subsiste seulement 1 à 1,5 % de (IV *b*).

	Rdt (%).	É (°/mm).	% acétylénique vrai (4).
$C_2H_5-S-CH_2-C\equiv CH$..........	76	67/76	99,5
$C_2H_5-S-C\equiv C-CH_3$............	66	75/105 (5)-136/760	-
$C_6H_5-S-CH_2-C\equiv CH$..........	80	71/0,5	99,5
$C_6H_5-S-C\equiv C-CH_3$............	90	82/1 (6)-78-81/0,75	-
$C_6H_5-S-CH(CH_3)-C\equiv CH$......	78	73/0,3	98,5
$C_6H_5-S-C(CH_3)=C=CH_2$.......	67	59/01	-

L'oxydation (par l'eau oxygénée, en solution acétique vers 100° pendant 30 mn) des composés (IV), (V) et (VI) fournit les sulfones correspondantes :

	Rdt (%).	Constantes physiques.
$C_2H_5-SO_2-CH_2C\equiv CH$...............	28	É 90°/10^{-4} mm env.
$C_6H_5-SO_2-CH_2C\equiv CH$...............	86	F 93°
$C_6H_5-SO_2-C\equiv C-CH_3$..............	92	F 69° (6) 68°,5-69°,5
$C_6H_5-SO_2-CH(CH_3)C\equiv CH$..........	57	F 68°
$C_6H_5-SO_2-C(CH_3)C=C=CH_2$........	36	É 120°/10^{-4} mm env.

Les spectrographies infrarouge et Raman permettent d'identifier sans ambiguïté, même en mélange, les acétyléniques du type (IV) et (VI) et les alléniques (V). La distinction est encore plus nette avec les sulfones correspondantes.

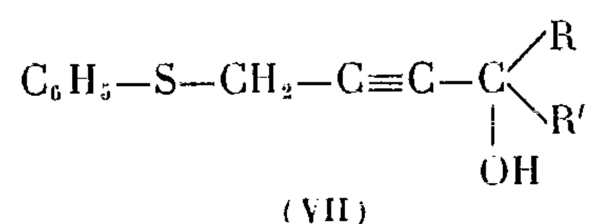
On peut retenir les nombres moyens ci-dessous :

	Bandes infrarouges (cm^{-1}).			Bandes Raman (cm^{-1}).
	$C\equiv C$.	$\equiv CH$.	$C=C=C$.	$C\equiv C$.
$-S-\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}H-C\equiv CH$	2 100-2 120 f	3 220 tF	-	2 115-2 118 F
$-S-C=C=CH_2$	-	-	1 950 tF	-
$-S-C\equiv C-CH_3$	2 200 tf	-	-	2 200-2 215 F
$-SO_2-\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}-C\equiv CH$	2 120 m	3 200-3 220 tF	-	..
$-SO_2-\overset{\vert}{C}=C=CH_2$	-	-	1 960 tF	-
$-SO_2-C\equiv C-CH_3$	2 200 tF	-	-	-

tf, très faible; f, faible; m, moyen; F, fort; tF, très fort.

En outre, toutes les sulfones présentent les bandes fortes du groupe $-SO_2-$ à 1160 et 1320 cm^{-1}.

Enfin les composés (IV) se condensent facilement avec les cétones (par la méthode magnésienne) pour fournir les thioéthers alcools (VII) du type



(VII)

R.	R'.	Rdt (%).	F (°C).
C_6H_4	C_6H_4 (liés)	44	74
C_6H_5-	$p\,NO_2C_6H_5-$	86	81

(1) J. F. Arens, *Advances in organic chemistry*, 2, 1960, p. 177.

(2) G. W. Couklin et R. C. Morris, U. S. P. 2.707.714, 1955.

(3) Kikumasa Sato, *Nippon Kagaku Zasshi*, 76, 1955, p. 1404 et 77, 1956, p. 1409.

(4) S. Prevost, W. Chodkewicz, P. Cadiot et A. Willemart, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 1742.

(5) H. J. Boonstra, L. Brandsma, A. M. Wiegman et J. F. Arens, *Rec. Trav. Chim.*, 78, 1959, p. 252.

(6) W. E. Parham et P. L. Stright, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 4783.

(*Laboratoire de Chimie organique,*
École Nationale Supérieure de Chimie, 11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la séparation des formes diastéréoisomères des α-glycols résultant de la condensation des acétyléniques vrais avec le glyoxal.* Note (*) de MM. **Serge Holand** et **Roland Epsztein**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

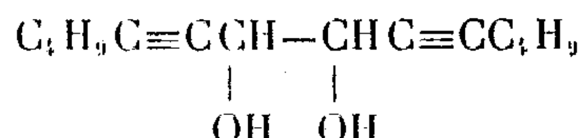
Les deux paires d'α-glycols diacétyléniques diastéréoisomères



$$RC{\equiv}CCH(OH)CH(OH)C{\equiv}CR \qquad (R{=}C_4H_9 \text{ ou } C_5H_{11})$$

ont pu être séparées en soumettant à la chromatographie sur alumine le mélange de dioxolannes qu'elles donnent avec l'acétone. Les vitesses de coupure des α-glycols diastéréoisomères, par le tétraacétate de plomb, ont été comparées.

Dans un travail précédent ([1]), nous avions signalé que le tétradécadiyne-5.9 diol-7.8,



$$C_4H_9C{\equiv}CCH(OH){-}CH(OH)C{\equiv}CC_4H_9$$

obtenu par condensation du magnésien de l'hexyne-1 avec le glyoxal, selon Koulkes et Marszak ([2]) peut être séparé par recristallisation dans la cyclohexanone en deux isomères, l'un fondant à 78° et l'autre, le plus abondant, vers 50°.

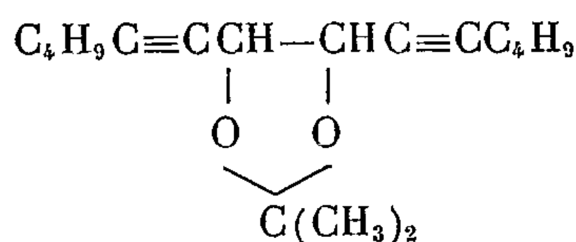
Comme nous l'avions indiqué, le premier est probablement la forme méso, tandis que le second serait la forme racémique. En fait, ce dernier est vraisemblablement souillé par de petites quantités du premier.

Au cours d'une étude comparative des propriétés chimiques de ces deux glycols, nous avons pu constater qu'ils se comportent différemment en milieu alcalin. Ainsi, l'isomère fondant à 78° chauffé en présence de soude alcoolique est rapidement transformé en un liquide plus volatil, aisément polymérisable, dont nous étudions la constitution.

Par contre, le second n'est que partiellement altéré par ce traitement et la substance alors isolée, qui possède toujours la même composition, fond nettement à 68° et semble homogène. On peut donc admettre qu'on est ici en présence du glycol racémique pur, son isomère n'ayant pas résisté à l'action de l'alcali.

Il nous a alors semblé intéressant de chercher une méthode qui permettrait de séparer de façon plus satisfaisante les deux isomères. Nous nous sommes adressés à la chromatographie. Mais nous avons préféré transformer d'abord le mélange de glycols en dioxolannes, composés qui risquaient moins de s'altérer que les glycols libres au cours du passage sur l'alumine.

Par action de l'acétone sur le produit brut de condensation du glyoxal avec l'hexyne, nous avons obtenu, avec un bon rendement, le mélange des deux formes isomères du propane-2.2 dioxy-7.8 tétradécadiyne-5.9.

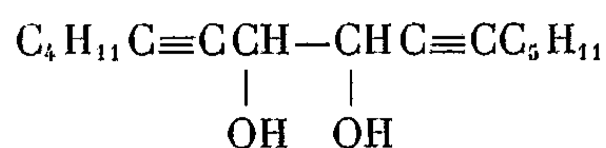


Nous avons alors fait passer ce mélange, en solution dans l'éther de pétrole, sur une colonne d'alumine.

En éluant à l'éther de pétrole, nous avons obtenu une première fraction représentant environ 70 % du produit initial : $\acute{E}_{0,15}$ 102-104°; n_d^{20} 1,4640 qui, hydrolysée par l'acide chlorhydrique dilué, a fourni le glycol fondant à 68°. Éluant ensuite à l'éther, nous avons eu une deuxième fraction (25 % environ) : $\acute{E}_{0,1}$ 105°; n_d^{20} 1,4655 qui, par hydrolyse, a donné le glycol de point de fusion 78°.

Il nous a alors semblé intéressant de voir si les résultats obtenus ici, pouvaient être étendus à d'autres termes de cette série.

Par condensation du magnésien de l'heptyne-1, $C_5H_{11}C{\equiv}CH$, avec le glyoxal, nous avons obtenu avec un rendement de 40 %, un produit fondant à 42-46° et répondant à la formule de l'hexadécadiyne-6.10 diol-8.9 attendu :



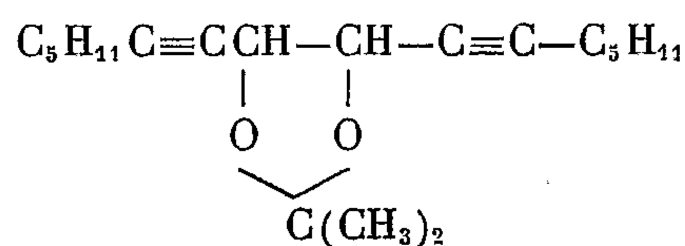
De ce produit, nous avons pu, déjà par des recristallisations répétées dans l'éther de pétrole, isoler de petites quantités de l'un des isomères fondant à 74°.

Signalons que Piaux et Durand ([3]) avaient obtenu le même isomère par réduction duplicative de l'octyne-2-al, $C_5H_{11}C{\equiv}CCHO$.

En utilisant, comme précédemment, la cyclohexanone comme solvant, nous avons obtenu le glycol de F 74° avec un rendement de 25 % environ. Le produit récupéré après évaporation de la cyclohexanone fondait toujours peu nettement vers 42-46°, et était sans doute la forme racémique souillée par de petites quantités de l'isomère méso.

En effet, comme dans le cas de l'homologue inférieur, par traitement alcalin, ce dernier a pu être éliminé et nous avons obtenu ainsi un glycol qui fond nettement à 59° et qui est vraisemblablement la forme racémique pure.

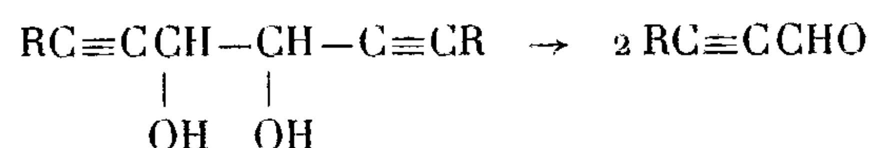
Mais, ici aussi, c'est la séparation par voie chromatographique qui nous a donné les meilleurs résultats. En effet, le mélange de dioxolannes isomères, propane-2.2 dioxy-8.9 hexadécadiyne-6.10,



préparé à partir du glycol brut (F 42-46°) et chromatographié comme précédemment, nous a fourni deux fractions : 1° $É_{0,1}$ 117°; n_d^{20} 1,4655 (55%); 2° $É_{0,1}$ 119-120°; n_d^{20} 1,4680 (30 %) qui, par hydrolyse acide, ont donné, avec de bons rendements, les deux glycols isomères attendus, fondant respectivement à 59 et à 74°.

Nous avons également effectué la coupure des deux paires de glycols par le tétraacétate de plomb.

Dans chaque cas, nous avons obtenu l'aldéhyde attendu :



l'heptyne-2-al, à partir des tétradécadiynediols ($R=C_4H_9$) et l'octyne-2-al à partir des hexadécadiynediols ($R=C_5H_{11}$). Ces aldéhydes ont été caractérisés par leur dinitrophénylhydrazones qui fondent respectivement à 74° [4] et à 78° [5].

Nous avons comparé, pour chaque paire d'isomères, la vitesse de coupure, en milieu acétique. Nous avons pu ainsi constater que, dans les deux cas, la forme de point de fusion bas est scindée beaucoup plus rapidement que son isomère de point de fusion élevé.

Rappelons que dans le cas des α-glycols aliphatiques, il est généralement admis, grâce aussi bien à des considérations d'ordre stéréochimique, qu'aux résultats expérimentaux, que la forme racémique est scindée plus rapidement que la forme méso par le tétraacétate de plomb [6]. Ceci semble donc confirmer notre notre hypothèse [1] suivant laquelle le tétradécadiyne diol de point de fusion bas est le racémique et l'autre l'inactif. La même conclusion peut être étendue aux deux hexadécadiynediols isomères.

(*) Séance du 6 mars 1961.

(1) I. Marszak, R. Epsztein et S. Holand, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 289.
(2) M. Koulkes et I. Marszak, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 785.
(3) L. Piaux et M. Durand, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1774.
(4) J. C. Lunt et F. Sondheimer, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 3361-3367.
(5) L. Crombie, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 1007-1025.
(6) S. J. Angyal et R. J. Young, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 525.

(*Centre National de la Recherche Scientifique* et *Institut National de Recherches de Chimie appliquée.*)

GÉOLOGIE. — *Sur la découverte d'une faune de l'Ordovicien moyen ou supérieur en bordure méridionale du synclinorium d'Ancenis (Loire-Atlantique).* Note (*) de MM. **Pierre Cavet** et **Jean Pillet**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'essentiel de nos connaissances sur le « bassin houiller de la basse Loire » résulte des travaux d'Édouard et Louis Bureau. La feuille d'Ancenis au 80 000e, publiée en 1890, a figuré *sur la rive droite de la Loire*, en bordure méridionale de ce synclinorium, une bande schisto-gréseuse large de 500 à 1200 m, dirigée vers l'Est-Sud-Est, depuis l'Est de Nort-sur-Erdre jusqu'à l'Ouest d'Ancenis en passant par Ligné et Couffé. Cette bande fut successivement rapportée sans preuves au « Grès armoricain », puis au Gothlandien transgressif sur le « Précambrien » métamorphique (1), (2). Cependant, c'est encore en Ordovicien inférieur qu'elle a été figurée en 1940 par la feuille de Nantes au 320 000e. Des observations nouvelles, faites par l'un d'entre nous (P. C.), permettent d'apporter d'importantes précisions sur la constitution et l'âge de cet ensemble sédimentaire.

Les formations, principalement schisteuses, de la bande Ligné-Couffé, renferment à différents niveaux des *intercalations siliceuses* discontinues, puissantes de 1 à 30 m, bien visibles sur les crêtes à la faveur de petites carrières abandonnées, et formant quelques pointements escarpés (château de la Roche, en Couffé, et rochers de Pierremelière, à 3 km en aval d'Ancenis). Il s'agit de quartzites blancs ou gris, très durs, en bancs décimétriques, à passées de psammites en minces plaquettes et de schistes noirs très fissiles. Les seuls fossiles qu'on y ait signalé sont des « Tigillites » (1).

Les *schistes encaissants*, gris verdâtres, bleutés ou presque noirs, sont imparfaitement fissiles, microgréseux et micacés; ils présentent habituellement des taches ocreuses ou d'un rouge plus ou moins orangé. Des empreintes de « Fucoïdes » y étaient connues depuis longtemps (1), mais nous croyons être les premiers à y signaler la présence de *nodules fossilifères*. Ces nodules sont lisses et durs, parfois silico-argileux, plus souvent gréso-micacés. Leur forme est assez régulièrement ellipsoïdale et leurs dimensions n'atteignent, en moyenne, que $5 \times 3 \times 2{,}5$ cm. Divers gisements, alignés sur 9 km aux environs de Ligné, attestent l'existence d'un horizon noduleux repère à la partie méridionale, tout à fait inférieure, de la bande étudiée ici. Quelques nodules azoïques ont cependant été recueillis plus à l'Est, et dans une position plus septentrionale. Les fossiles cités ici, peu déformés, proviennent exclusivement d'un gisement situé à 200 m au Sud du carrefour de Beau-Soleil (2 200 m au Sud des Touches). La liste suivante a été établie d'après les déterminations de l'un d'entre nous (J. P.).

CYSTOÏDES : Calices et plaques isolées;

CRINOÏDES (?) : Quelques articles;

BRACHIOPODES : *Orthis sp.*;

LAMELLIBRANCHE indéterminable;

TRILOBITES : *Colpocoryphe aragoi* Rouault (deux céphalons présentant tous les caractères de l'espèce, et un thorax), *Placoparia zippei* Boeck (un individu complet, montrant les douze anneaux thoraciques et présentant l'élargissement caractéristique du bourrelet bordant postérieur vers l'angle génal), *Dalmanitina sp.* (un pygidium et un thorax), *Asaphidæ* (une librigène et un fragment de plèvre), *Cyclopyge* aff. *rediviva* Barrande (un spécimen entier, de plus grande taille que l'espèce de Bohême, et de nombreux yeux isolés, plus convexes). Précisons à propos de cette dernière espèce qu'aucun représentant de la famille ordovicienne des *Cyclopygidæ* n'avait encore été signalé, à notre connaissance, dans le massif armoricain.

Les Trilobites cités indiquent un niveau assez élevé de l'Ordovicien; on est évidemment tenté d'identifier cette faune à celle des « schistes noduleux à Calymènes » du synclinorium voisin de Saint-Julien-de-Vouvantes (Llandeilien); mais il n'est pas exclu qu'elle atteigne un « Caradoc *sensu lato* ».

Ces faits, et d'autres observations relevées dans la région, conduisent aux conclusions et remarques provisoires suivantes :

1° Le plus ancien niveau fossilifère actuellement connu dans le synclinorium d'Ancenis est représenté, en bordure méridionale du bassin, par des schistes noduleux d'âge ordovicien moyen ou peut-être supérieur.

2° La formation noduleuse passe vers le bas, en concordance apparente, à des schistes séricíteux renfermant de minces intercalations gréseuses, à « faciès briovérien », n'évoquant ni le « Grès amoricain », ni les « schistes et arkoses de Bains ». Ces « micaschistes supérieurs », épais seulement de quelques centaines de mètres, couronnent eux-mêmes le puissant complexe cristallophyllien de Saint-Mars-du-Désert et d'Oudon, lequel renferme à sa partie supérieure de minces bancs phtanitiques.

3° Les quartzites associés aux schistes de la bande Ligné-Couffé représenteraient, au moins en partie, les grès caradociens à *Calymenella bayani* (grès de la forêt d'Ancenis), signalés plus au Nord par L. Bureau ([3]).

4° Sur la majeure partie de son parcours, la bande ordovicienne en question est directement recouverte, en discordance cartographique, par les « schistes d'Ancenis à Lamellibranches », transgressifs vers l'Ouest, à base non conglomératique et très probablement dinantiens, comme l'a montré J. Péneau ([4]).

5° Tout à fait à l'Est, près d'Ancenis, ses rapports avec le calcaire des Brûlis, azoïque, mais sûrement dévonien, et avec les schistes et calcaires frasniens de l'Écochère ([4]) sont encore à préciser; mais rien pour l'instant ne permet d'affirmer ici la présence du Gothlandien ampéliteux ou à phtanites.

6° Comme le pensaient E. et L. Bureau, la bande schisto-quartziteuse qui limite au Nord l'étroit « synclinal d'Ancenis », et le sépare du « synclinal de Teillé-Mouzeil », est très probablement de même âge que notre bande méridionale; elle serait donc ordovicienne et non gothlandienne.

(*) Séance du 6 mars 1961.

(1) L. BUREAU, *Bull. Soc. Études scientifiques d'Angers*, 1905, p. 125.

(2) E. BUREAU, *Bassin houiller de la basse Loire*, 1910 (*Études des gîtes minéraux de la France*).

(3) L. BUREAU, *Notice sur la géologie de la Loire-Inférieure*, in *La ville de Nantes et la Loire-Inférieure*, III, Grimaud et Fils, Nantes, 1900.

(4) J. PENEAU, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 5e série, 2, 1932, p. 615.

(*Laboratoire de Géologie, Faculté Libre des Sciences, Angers.*)

GÉOLOGIE. — *Présence, dans le Val Grana, d'une faune à* Myophoria inæquicostata *Klipst. du Trias supérieur austro-alpin.* Note (*) de M. **André Michard**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'anticlinal dolomitique de Pradleves (Val Grana) ([1]) est un des hauts-lieux où les découvertes paléontologiques de S. Franchi ([2]) imposèrent l'âge triasico-liasique des séries calcaro-dolomitiques et calcschisteuses piémontaises. Mais lorsqu'on se préoccupe d'établir une stratigraphie détaillée du Trias Maira-Grana, on constate aujourd'hui la nécessité, malgré les importantes *Contributions* de S. Conti ([3]), de reprendre minutieusement les études paléontologiques. Ainsi à Pradleves.

Sans parler ici des 20-30 m calcaro-dolomitiques basaux, la puissante série dolomitique ployée en anticlinal autour de Pradleves se sépare en deux parties. L'une, supérieure, constituée par quelque 300 m de *dolomies cendrées stratifiées* passant au Rhétien et contenant les gisements classiques à « *Loxonema* » et « *Pleurotomaria* » décrits par Franchi et Di Stefano ([4]) représente tout ou partie du Norien. L'autre, inférieure, constituée de 400 m environ de *dolomies cendrées massives*, comporte à sa partie sommitale le gisement fossilifère que nous décrivons ici.

Localisation : intersection du sentier Cialancia-Cauri et de la ravine qui rejoint le Trias Grana en face du Rio Lavato. En ce dernier point, Franchi signalait des « *Natica* » et des « *Brachiopodes costulés* ».

Roche encaissante : dolomie grise à patine blanche, grain fin; parfois finement litée; parfois lumachelle à matrice grumeleuse fine. Teneur en calcite très légère (environ 2 %).

Les tests sont épigénisés en dolomite pure, blanche, assez largement cristallisée. L'attaque acétique, préconisée par F. Ellenberger, permet de dégager des fossiles somme toute bien conservés.

1. *Myophoria inæquicostata* Klipst. — Une certaine variabilité de cette espèce explique qu'elle ait été désignée sous des noms divers ([5]).

Nos exemplaires ont eux-mêmes des caractères légèrement variables : coquilles obliques plus ou moins bombées, légèrement plus longues que hautes. Dimensions maximales : bombement, 7 mm; hauteur, 18 mm; longueur, 19 mm; épaisseur du test, 1 mm. Côté postérieur étiré et légèrement tronqué, côté antérieur arrondi. Crochet petit, pointu, prosogyre. Surfaces ornées de côtes arrondies, presque aussi larges que les espaces qui les séparent. Ces côtes se répartissent en deux groupes : 4-5 côtes principales postérieures, 5 à 7 côtes légères antérieures, s'effaçant vers l'avant. La côte principale postérieure est plus ou moins accentuée par rapport aux précédentes, pouvant être de taille comparable ou formant au contraire une carène prononcée, séparée alors de la côte précédente par une large vallée. En arrière d'elle s'étend une aera déprimée, parfois

marquée d'une strie radiale légère et limitée vers l'écusson postérieur par une côte plus nette. Les exemplaires bien conservés présentent de fines stries d'accroissement. Charnière droite : une grosse dent triangulaire antérieure séparée du bord valvaire par une fossette; une dent postérieure allongée légèrement en avant du bord valvaire. Charnière gauche : une grosse dent crénelée antérieure, élevée au-dessus du bord valvaire; une grosse dent triangulaire médiane. L'épigénie dolomitique ne permet pas toujours d'observer les crénelures des dents signalées par Bittner ([6]).

Comme les auteurs l'ont noté [Bittner, Di Stefano ([7]) en particulier], *M. inæquicostata* présente de grandes affinités avec *M. Chenopus* Laube et *M. Whateleyæ* von Buch *in* Bittner, vers lesquelles certains individus forment passage. Cela souligne la variabilité de ce groupe sans doute en pleine évolution.

En tout état de cause, le type *M. inæquicostata* est cité des localités et étages suivants :

Ladinien supérieur : Saint-Cassian;

Carnien : Raibl, Torer-, Corbula-, Cardita-Schichten, etc.;

Norien : lac Balaton (200-300 m au-dessus de la base du Dachsteinkalk); Castellamare (Sicile; partie supérieure de la Hauptdolomit).

Cette Myophorie se trouve donc, du Ladinien supérieur au Norien dans la zone austro-alpine. *M. inæquicostata* est inconnue des provinces germanique et même briançonnaise, comme me l'ont souligné oralement MM. J. Ricour et F. Ellenberger.

2. *Neritaria* cf. *incisa* Kittl 1899. — Dans un niveau de lumachelle dolomitique à Myophories, on rencontre une certaine abondance de petits gastéropodes. J'ai retrouvé de riches nids des mêmes gastéropodes à peu près dans le même niveau, à mi-cours du rio Fugirusso, soit à 1,5 km au Nord du gisement principal.

Bien que la détermination des Gastéropodes lisses soit délicate, nous pensons pouvoir identifier avec doute notre espèce à celle de Kittl ([8]).

Signalons les caractères suivants : angle apical 95°; trois tours complets; sutures soulignées par un léger palier; pas d'ombilic; taille maximale : 1,8 cm de haut sur 1,5 de large.

Kittl mentionne cette espèce dans le Ladinien moyen et supérieur, à Esino, la Marmolata, etc.

3. Il existe enfin une petite espèce de Lamellibranche associée aux précédentes. On peut avec doute (une valve seulement, mal conservée), la rapporter à une Nucule de S. Cassian : *Palæoneilo* cf. *lineata* Goldf. spec. *in* Bittner ([9]).

Ainsi, les « *Natica* et Brachiopodes costulés » mentionnés par Franchi non loin de notre gisement se révèlent, essentiellement grâce à l'espèce *Myophoria inæquicostata*, des éléments stratigraphiquement précieux et paléogéographiquement inestimables. En effet, ils confèrent d'abord à ce niveau des dolomies de Pradleves un âge probablement ladinien supé-

rieur ou peut-être carnien, à la rigueur norien inférieur. D'autre part, cette faune oblige à ranger les dolomies de Pradleves dans la zone paléobiologique austro-alpine. On conçoit que, si réellement les zones tectoniques alpines sont calquées sur les zones paléogéographiques, ce fait a une importance considérable pour la synthèse tectonique de la région, que nous nous efforçons d'établir.

(*) Séance du 6 mars 1961.

(1) Carte géologique italienne au 1/100 000e, feuille Dronero Argentera. Carte topographique italienne au 1/25 000e, feuilles S. Damiano et S. Pietro di Monterosso.

(2) S. FRANCHI, *Boll. R. Com. Geol. It.*, nos 3-4, 1898, p. 1-238.

(3) S. CONTI, *Boll. Serv. Geol. It.*, fasc. 2, 1953, p. 491-517 et 525-539; fasc. 2-3, 1955, p. 1-44.

(4) S. FRANCHI et DI STEFANO, *Boll. R. Com. Geol. It.*, 27, 1896, p. 171-180.

(5) *M. inæquicostata* Klipstein 1845 (*Beitr. zur d. Östlichen Alpen*, 16, p. 254, *fig.* 18) : *M. Whatelyæ* von Buch (*Bull. Soc. géol. Fr.*, 2e série, 2, p. 348, *pl.* IX, *fig.* 1-3) = (?) *M. Volzo* Frech. (*Result. d. wiss. Erfor. d. Balatonsees*, 1 Bd. II, p. 46, *fig.* 72).

(6) *Abhandl. K. K. geol. Reichs.*, 18, 1895, p. 94, *pl.* XI, *fig.* 1-4.

(7) *Paleont. Italica*, 17, 1912, p. 57, *pl.* IX, *fig.* 1-2.

(8) *N. incisa* Kittl 1899 (*Annalen K. K. natur. Hofmus. Wien*, p. 68, *pl.* II, *fig.* 11-12) = *Protonerita incisa* Kittl (*Jahrb. der K. K. geol. Reischs.*, p. 131, *pl.* II, *fig.* 30-31) = *Natica nautiliformis* Stoppani (*Pétrif. d'Esino*, p. 46, *pl.* XI, *fig.* 1-2).

(9) *Loc. cit.*, p. 133, *pl.* XVI, *fig.* 1-16.

(*Laboratoire de Géologie de l'École Normale Supérieure.*)

ALGOLOGIE. — *Sur la reproduction de* Monostroma obscurum *(Kütz.) J. Agardh.* Note (*) de Mme **Paulette Gayral**, transmise par M. Pierre Dangeard.

Monostroma obscurum (Kütz.) J. Agardh est dioïque et produit des gamètes nettement différents qui donnent lieu à des fécondations hétérogames. A côté des gamétophytes existent des sporophytes producteurs de zoospores quadriflagellées. De ces faits il découle que cette espèce doit avoir un cycle d'alternance de générations digénétique contrairement à d'autres *Monostroma* dont le cycle est monogénétique haploïde par suite de la production de spores réductionnelles lors de la germination du zygote.

Monostroma obscurum (Kütz.) J. Agardh est une espèce des côtes françaises qu'on trouve aussi au Maroc. Elle est bien caractérisée à l'état jeune par son aspect en petites vésicules de 3-4 mm de longueur croissant sur divers substrats, algues ou cailloux. Ces vésicules éclatent ultérieurement pour former de petites lames en rosettes de quelques centimètres carrés qui correspondent à l'état adulte de la plante. A ce stade les thalles ressemblent à de petites ulves mais la coupe transversale montre qu'il n'y a qu'une seule couche de cellules, ce qui est caractéristique du genre, et que ces cellules renferment deux chloroplastes disposés sur les faces opposées de la lame, ce qui est caractéristique de l'espèce. Les cellules vues de face sont régulièrement polyédriques, elles ont 8-13 μ de diamètre; en coupe transversale, elles apparaissent environ trois fois plus hautes que larges avec une membrane ferme (*fig.* 1). Vu de face chaque plaste semble remplir la cellule; il porte un ou deux pyrénoïdes.

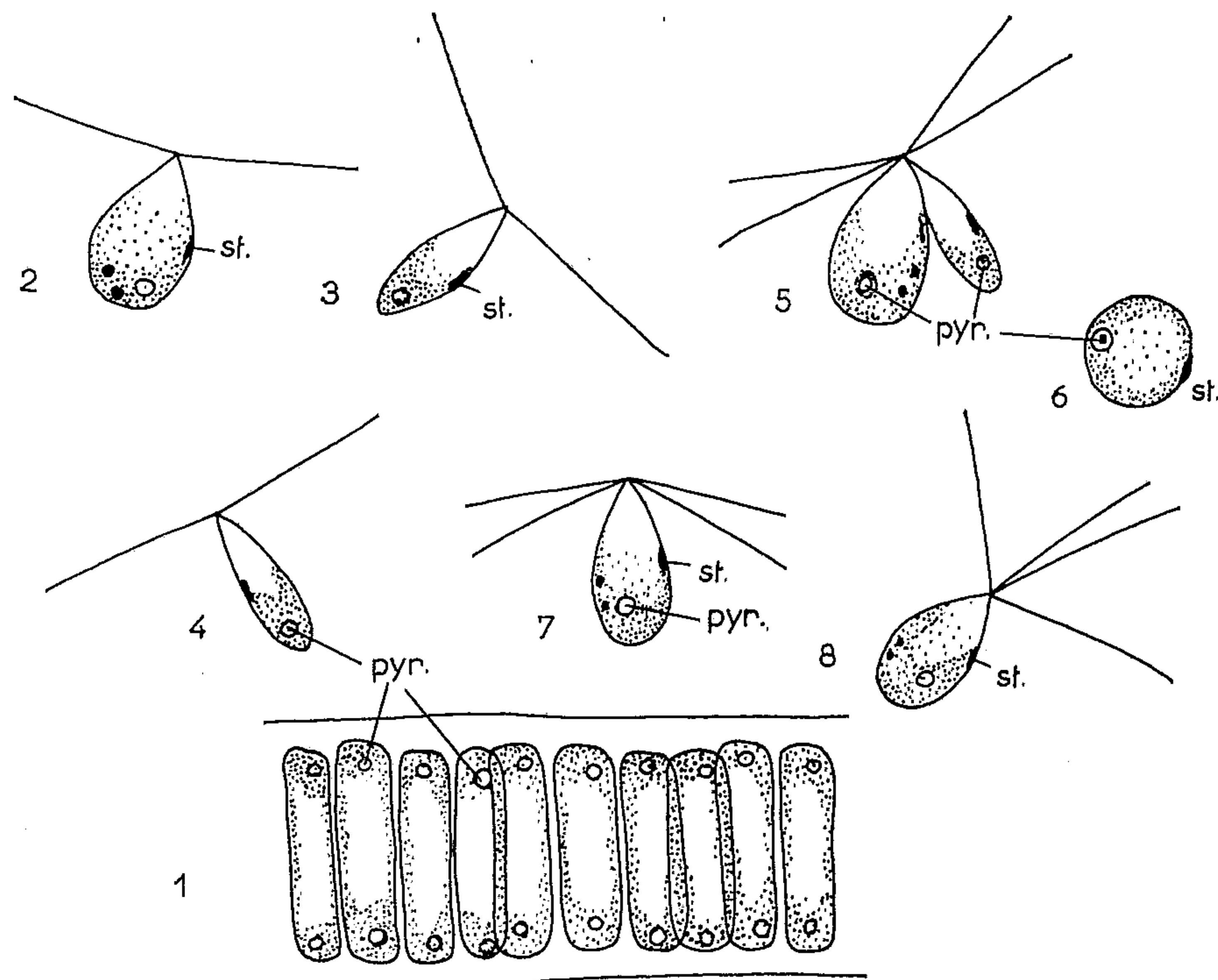
A notre connaissance la reproduction n'avait pas été décrite dans cette espèce et nous avons cherché à l'observer ([1]). Un lot de thalles jeunes, vésiculeux, ont été conservés au laboratoire et quelques jours plus tard ont éclaté pour donner des thalles en rosettes ayant les caractères ci-dessus mentionnés. Un mois environ après leur récolte ces thalles ont produit des zoïdes. Nous avons pu voir la production de gamètes de tailles assez nettement différentes ainsi que la production de zoospores.

Les gamètes pourvus de deux flagelles sont de deux sortes et diffèrent, moins par leur longueur qui ne varie guère que de 1-2 μ dans les deux catégories, que par leur largeur. Les macrogamètes ont 10-11 μ de longueur et 6-7 μ de largeur dans leur plus grande dimension; ils sont piriformes, avec un plaste postérieur porteur d'un ou deux pyrénoïdes. Ils présentent un stigma situé sur le côté de la cellule, mais assez peu visible (*fig.* 2). Leur phototactisme est positif.

Les microgamètes ont 9-10 μ de longueur mais sont nettement plus étroits; leur largeur est en effet de 3-4 μ; Ils ont un plaste postérieur pourvu d'un pyrénoïde bien visible et un stigma latéral situé juste au-dessus du plaste (*fig.* 3 et 4).

Ces deux catégories de gamètes sont produites par des thalles différents.

Les fécondations hétérogames ont été observées (*fig.* 5) et les zygotes sont en cours de développement, mais il faut noter que les gamètes peuvent se développer parthénogénétiquement, au moins en ce qui concerne les macrogamètes, car nous avons actuellement de jeunes plantules obtenues en culture à partir de cette catégorie de gamètes non fécondés. Les plantules qui en sont issues sont au même stade de développement que celles qui se trouvent sur la lame de culture où ont eu lieu les fécondations.



1, coupe transversale du thalle de *Monostroma obscurum* (Kütz.) J Ag. (G × 700); 2, macrogamète; 3-4, microgamètes; 5, figure de copulation; 6, macrogamète fixé; 7-8, zoospores (2-8 G × 1700).

Notre lot initial de thalles comportait des individus producteurs de zoospores à quatre flagelles. Comme la formation de tels zoïdes à partir de thalles n'a pas été observée dans les quelques espèces étudiées jusqu'ici [si ce n'est par Wittrock ([2]) sur *Monostroma bullosum* (Roth.) Wittr. dont les observations ont été mises en doute par d'autres algologues tels que Reinke, Kunieda ([3])], après la première observation de ces zoïdes, nous avons isolé les thalles qui nous ont paru les produire avec l'intention de ne tenir compte de cette production de zoospores que si elle se renouvelait. Effectivement nous avons à nouveau observé des zoospores à partir de ces thalles sélectionnés. Ce sont des cellules qui par leur forme, leurs dimensions, ressemblent beaucoup aux macrogamètes, mais en diffèrent par leurs quatre flagelles apicaux et leur mobilité plus réduite.

Les zoospores ont 10-11 μ de longueur, 6 μ environ de largeur, un plaste postérieur en forme de coupe avec 1-2 pyrénoïdes et un stigma latéral. Leur rapide fixation et la petite quantité que nous avons pu observer ne nous ont pas permis de voir avec certitude le signe de leur phototactisme qui semble néanmoins négatif. Les flagelles sont seulement un peu plus longs que le corps de la cellule (15 μ environ) (*fig.* 7 et 8).

L'étude du développement qui est en cours dépasserait le cadre de cette Note. Nous nous bornerons, en conclusion, à souligner l'existence chez *Monostroma obscurum* de gamétophytes de deux sortes producteurs de gamètes hétérogames et de sporophytes producteurs de zoospores quadriflagellées.

De tels faits semblent d'ores et déjà indiquer un cycle d'alternance de générations digénétique comme l'est typiquement celui des Ulvacées. Ils sont en contradiction avec les observations faites sur d'autres *Monostroma* [(*Monostroma Wittrockii* par Mœwus [4], *Monostroma Grevillei* par Schreiber [5]] où la formation du zygote est suivie d'une production de zoospores reductionnelles, ce qui détermine chez eux un cycle monogénétique haploïde. Si les observations des divers auteurs sont exactes, il faut alors envisager un cycle digénétique pour les Monostromacées les moins évoluées et les plus proches des Ulvacées, comme *Monostroma obscurum*, cycle qui peut devenir monogénétique haploïde chez les espèces les plus évoluées de la famille. On assisterait ainsi chez les Monostromacées à une évolution semblable à celle qui est déjà connue dans d'autres familles de Chlorophytes et en particulier chez les Chætophoracées qui d'ailleurs se rangent, avec les Monostromacées, dans le même ordre Ulotrichales.

(*) Séance du 6 mars 1961.

(1) M. Dangeard a bien voulu me signaler qu'il avait aussi observé des zoospores quadriciliées chez *M. obscurum* de Guéthary en 1958.

(2) V. B. Wittrock, *Forsök till en monographie öfver Algslatet* Monostroma. Upsala, 1866.

(3) H. Kunieda, *Proceed of the imperial Academy of Japan*, 10, 1934, p. 103-106.

(4) Moewus, *Biol. Zentralblatt*, 60, nos 5-6, 1940, p. 225-238.

(5) E. Schreiber, *Planta*, 32, no 1, 1941, p. 415-417.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action de l'acide 3-(α-iminoéthyl)-5 méthyltétronique sur l'infrastructure des chloroplastes de Maïs.* Note (*) de M. **Marcel Signol**, présentée par M. Raoul Combes.

L'AAMT inhibe, lorsqu'il agit sur des plastes en cours de différenciation, l'édification du système lamellaire interne (saccules des grana et lamelles intergrana) et modifie la structure et la composition du stroma. Ces modifications sont d'autant plus accusées que la substance a agi sur des plastes moins différenciés.

Nous avons signalé précédemment [1] que l'acide 3-(α-iminoéthyl)-5 méthyltétronique (AAMT) provoque chez le Maïs des altérations de la pigmentation foliaire, qui s'accompagnent de modifications de la forme et de la chromaticité des chloroplastes. Depuis, nous avons tenté de préciser le mode d'action de l'AAMT en étudiant les modifications de l'infrastructure plastidiale induites par cette substance [2].

Nous avons pulvérisé sur des germinations de Maïs, au moment où la première feuille perçait le coléoptile, une solution d'AAMT à la concentration de 5.10^{-4}. Dix jours après le traitement, des échantillons correspondant à des zones de pigmentation différentes ont été prélevés sur la 2e feuille des plantules, fixés selon la technique de Palade [3], et inclus dans le méthacrylate de butyle. Les témoins étaient prélevés sur des plantules non traitées.

Comme l'ont signalé Hodge et coll. [4], les feuilles de Maïs renferment deux types de chloroplastes : les uns, caractérisés par la présence de nombreux grana et pauvres en amidon, s'observent dans le parenchyme lacuneux du mésophylle (*fig.* 2). Les autres, rencontrés uniquement dans les cellules contiguës aux faisceaux cribro-vasculaires, présentent une structure lamellaire homogène, mais renferment de volumineuses vésicules amylifères (*fig.* 3). Dans ces deux types de plastes, de dimensions identiques, on note la présence de globules osmiophiles dans un stroma finement granuleux. Ces structures s'observent aussi bien dans les témoins que dans les régions normalement pigmentées des feuilles de plantules traitées (*fig.* 1, stade 1).

Les premières altérations plastidiales, décelables dès que les coupes intéressent la région vert pâle, n'affectent que les plastes à grana. Ceux-ci, légèrement déformés, montrent alors une augmentation du nombre et de la taille des globules osmiophiles (*fig.* 1, stade 2; *fig.* 4). On y décèle en outre des ruptures des lamelles intergrana, dont certaines apparaissent nettement dédoublées (*fig.* 5).

Au stade suivant (région vert jaune), les deux types de plastes présentent déjà des troubles profonds de l'infrastructure. Dans les plastes à grana, on observe une diminution du nombre des globules osmiophiles, des saccules de grana et des lamelles intergrana. Entre ces dernières, groupées en faisceaux de 2 à 10, se manifeste une hétérogénéité du stroma qui ne présente

plus que quelques travées granuleuses entourant des zones uniformément perméables aux électrons (*fig.* 6). Les plastes sans grana, qui commencent à perdre leur forme régulière, gardent un stroma homogène et des inclusions osmiophiles aussi nombreuses que chez les témoins alors que diminuent le nombre et la taille des grains d'amidon. On observe en outre une diminution du nombre des lamelles, qui se disposent en faisceaux irréguliers, donnant par endroits l'impression d'un « granum embryonnaire » (*fig.* 1, stade 3).

Ces altérations s'accentuent encore dans la région jaune vert des feuilles (*fig.* 1, stade 4) : les deux sortes de plastes ne renferment plus que quelques lamelles, avec des grana allongés formés de deux à cinq saccules dans le premier type (*fig.* 7), et de rares embryons de grana dans le deuxième. Les globules osmiophiles deviennent plus rares dans un stroma encore moins dense et l'amidon a complètement disparu.

Dans les régions fortement décolorées, il devient très difficile de distinguer les deux types de plastes. Au stade 5, on n'observe plus que de rares vestiges de lamelles ou de tubules groupés en petits faisceaux, divergeant souvent d'un amas de vésicules (*fig.* 8). Les globules lipidiques sont rares et de petite taille. Enfin, au stade 6, les plastes très déformables, amiboïdes, souvent même difficiles à identifier, sont réduits à l'état de vésicules dont le contenu ne diffracte pas les électrons, sauf en un centre constitué d'un amas de vésicules plus ou moins dilatées (*fig.* 9). Le stroma ne présente plus que quelques travées granuleuses et de très rares globules osmiophiles. Cependant, quel que soit le degré d'altération des plastes, leur taille est toujours voisine de celle des témoins et ils restent limités, quelle que soit leur forme, par une membrane double de 150 Å d'épaisseur.

Ces observations permettent de conclure que l'infrastructure plastidiale est d'autant plus altérée que l'action de l'AAMT s'est exercée sur des plastes moins différenciés, les structures complètement édifiées au moment du traitement n'étant pas perturbées. Toutes les structures ne présentent d'ailleurs pas la même sensibilité vis-à-vis de cette substance. C'est ainsi que l'édification de la membrane limitante et le grandissement du plaste ne sont pas modifiés. Par contre, on assiste à une inhibition de la formation du système lamellaire interne, affectant aussi bien les saccules des grana que les lamelles intergrana. La formation des enclaves du plaste (amidon et globules osmiophiles) est supprimée ou très réduite, de même que sont profondément modifiées la structure et la composition du stroma.

(*) Séance du 6 mars 1961.

(1) M. Signol, *Qualitas plantarum et materiae vegetabiles*, 3-4, 1958, p. 360-367.

(2) MM. Darpoux et Cornuet nous ont permis d'utiliser le microscope électronique de la Station Centrale de Pathologie végétale du C. N. R. A.

(3) G. E. Palade, *J. Exp. Med.*, 95, 1952, p. 285-298.

(4) A. J. Hodge, J. D. Mc Lean et F. V. Mercer, *J. Biophy. and Biochem. Cytol.*, 1, 1955, p. 604-614.

(*Laboratoire de Biologie végétale IV, Faculté des Sciences, Paris.*)

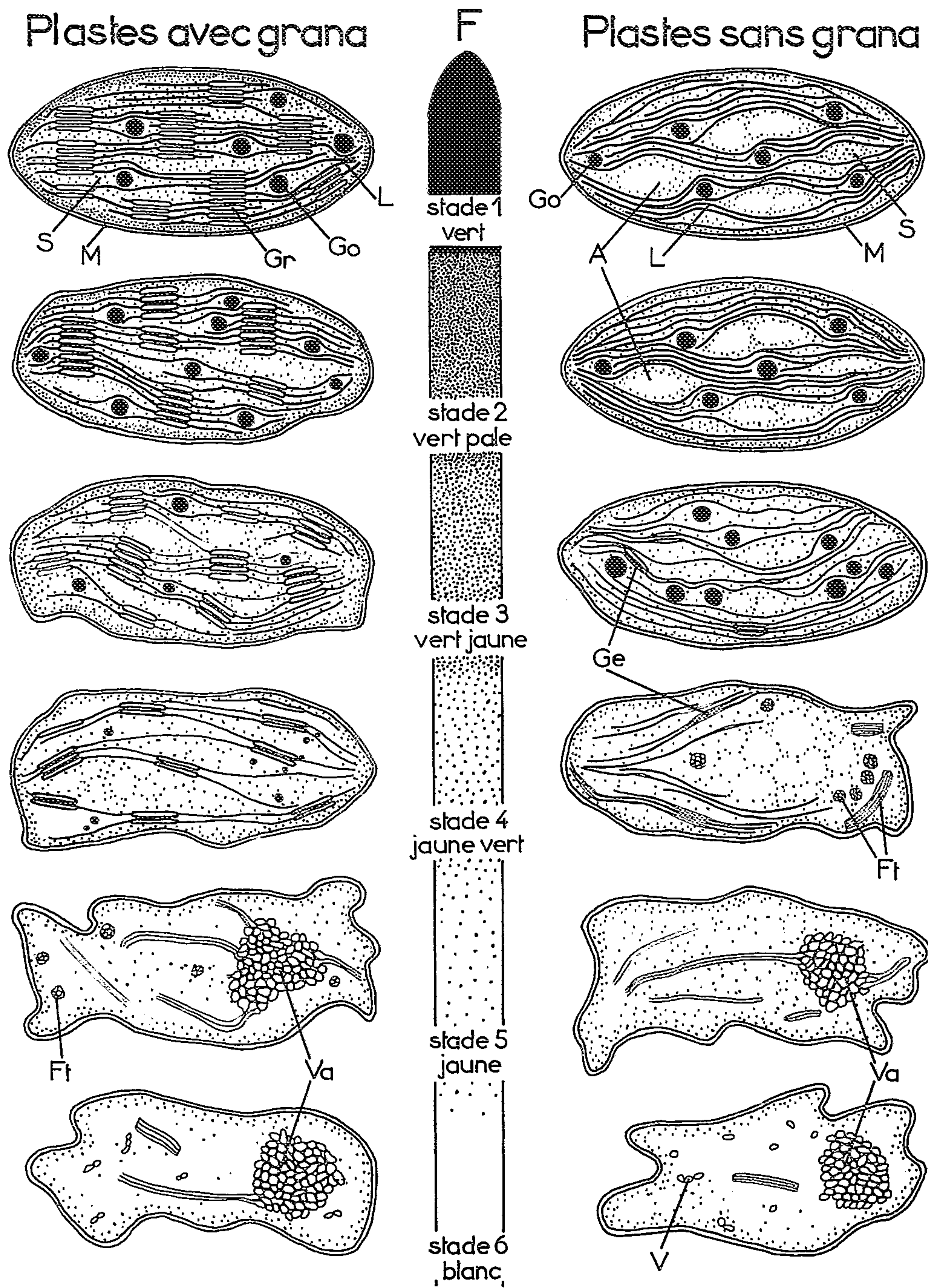
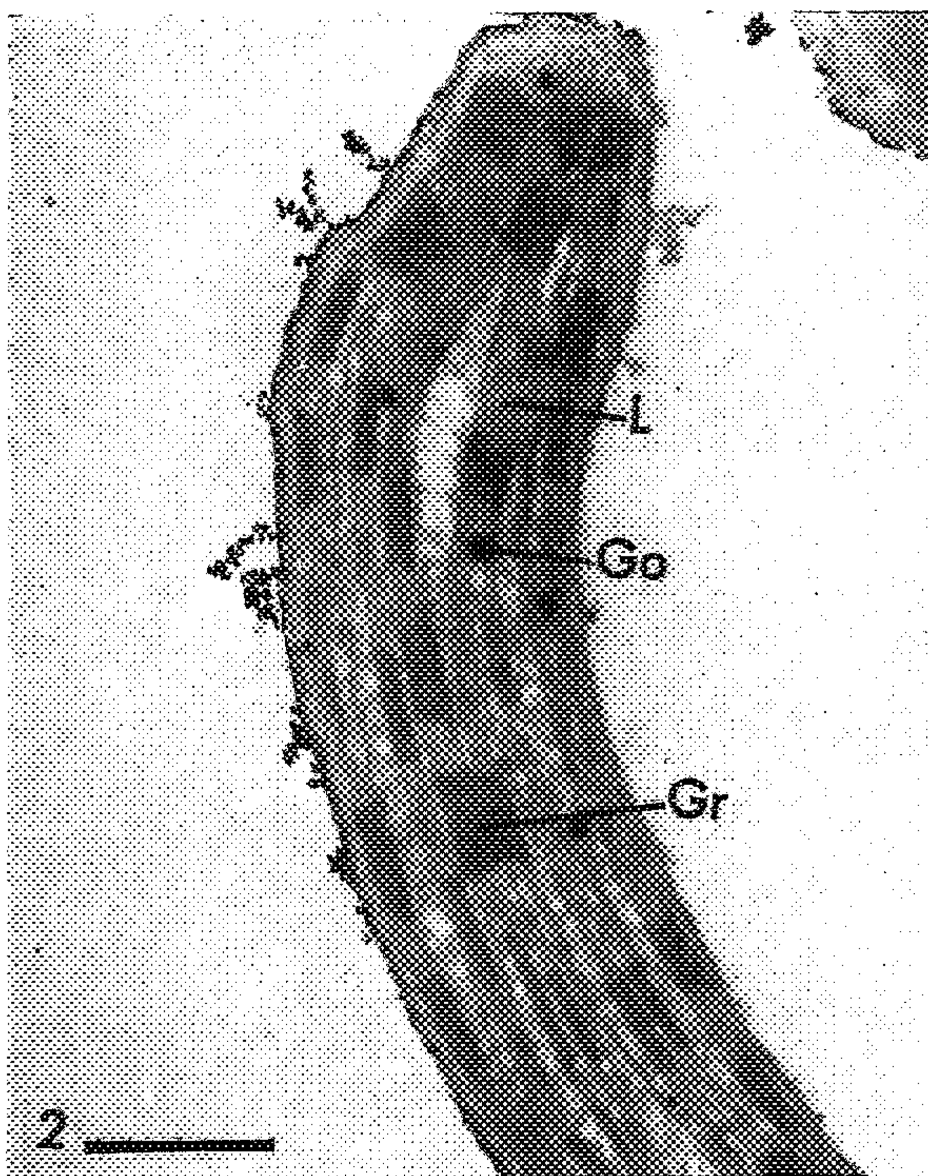
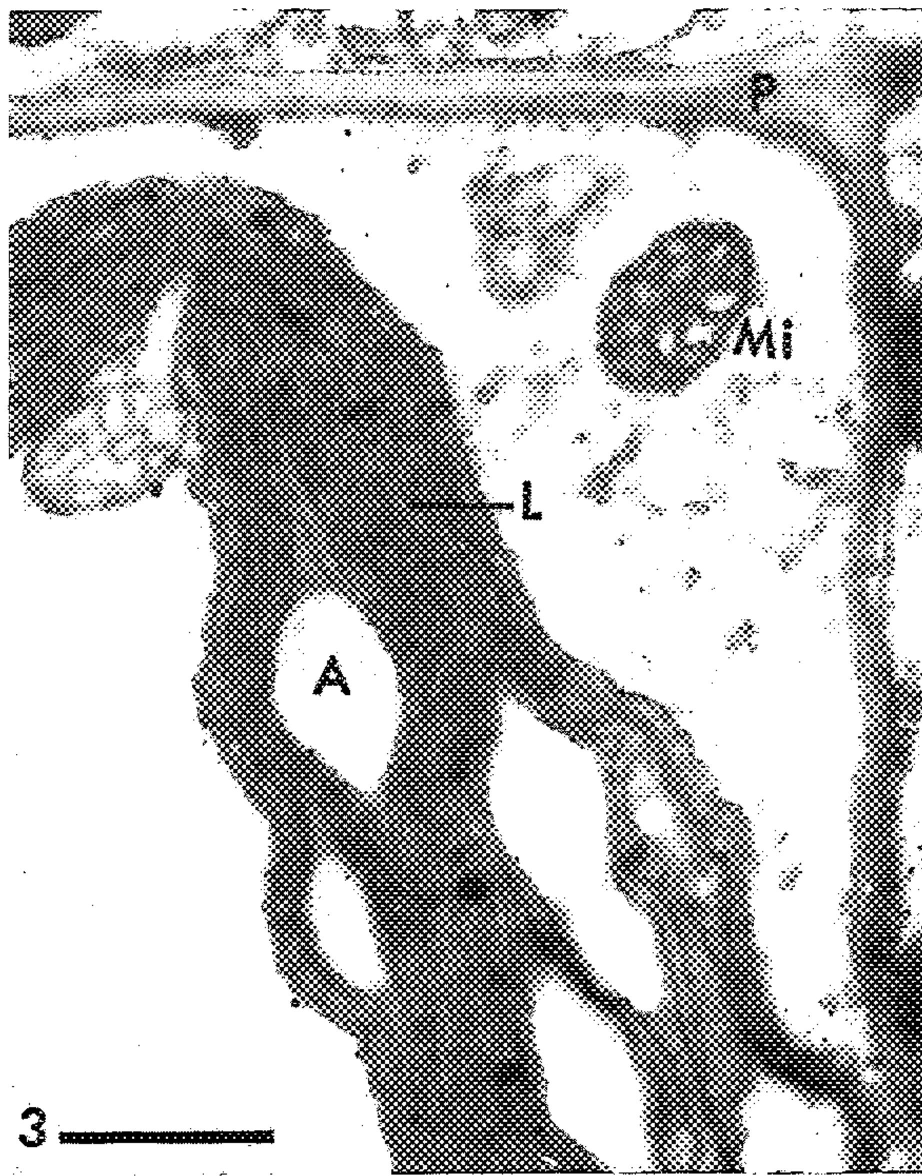
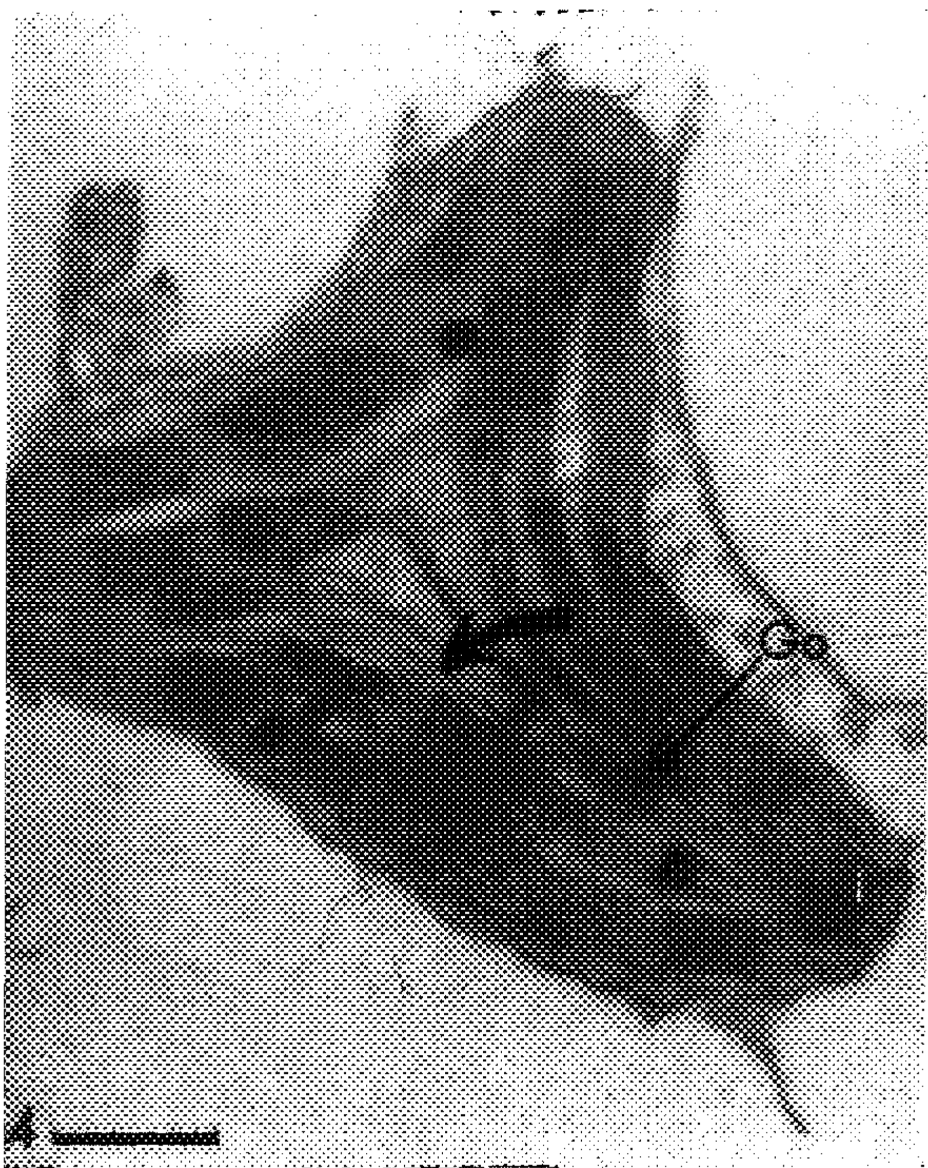


Fig. 1. — Schéma des modifications de l'infrastructure des chloroplastes de feuilles de Maïs induites par l'AAMT. F, schéma de la deuxième feuille de plantule traitée : l'intensité de la pigmentation diminue depuis la pointe verte (stade 1) jusqu'à la région non pigmentée (stade 6). *A gauche* de la feuille, modifications des plastes pourvus de grana; *à droite* modifications correspondantes des plastes sans grana. A, amidon; Ft, faisceau de tubules; Ge, granum embryonnaire; Go, globule osmiophile; Gr, granum; L, lamelle du stroma; M, membrane double limitant le plaste; Mi, mitochondrie; P, paroi cellulaire; Pl, plaste; S, stroma; V, vésicule; Va, amas de vésicules







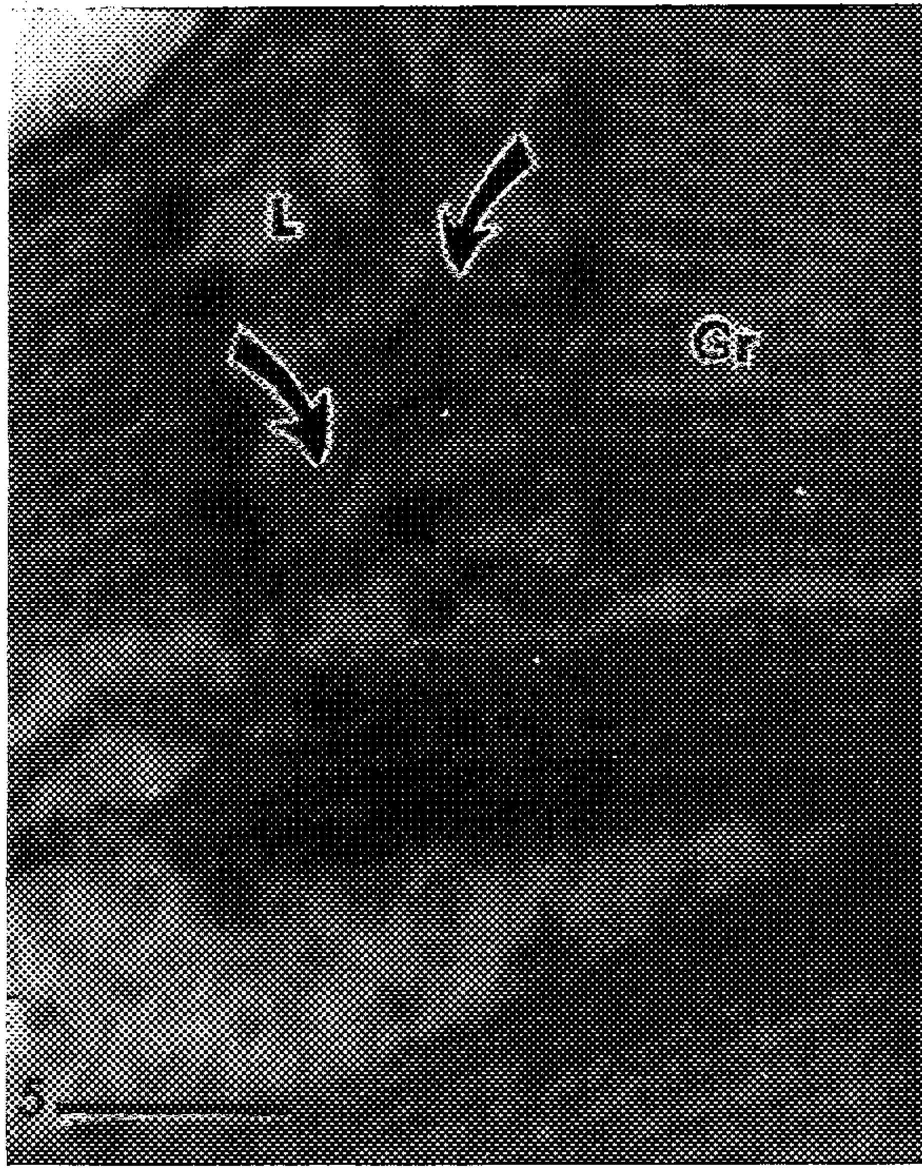
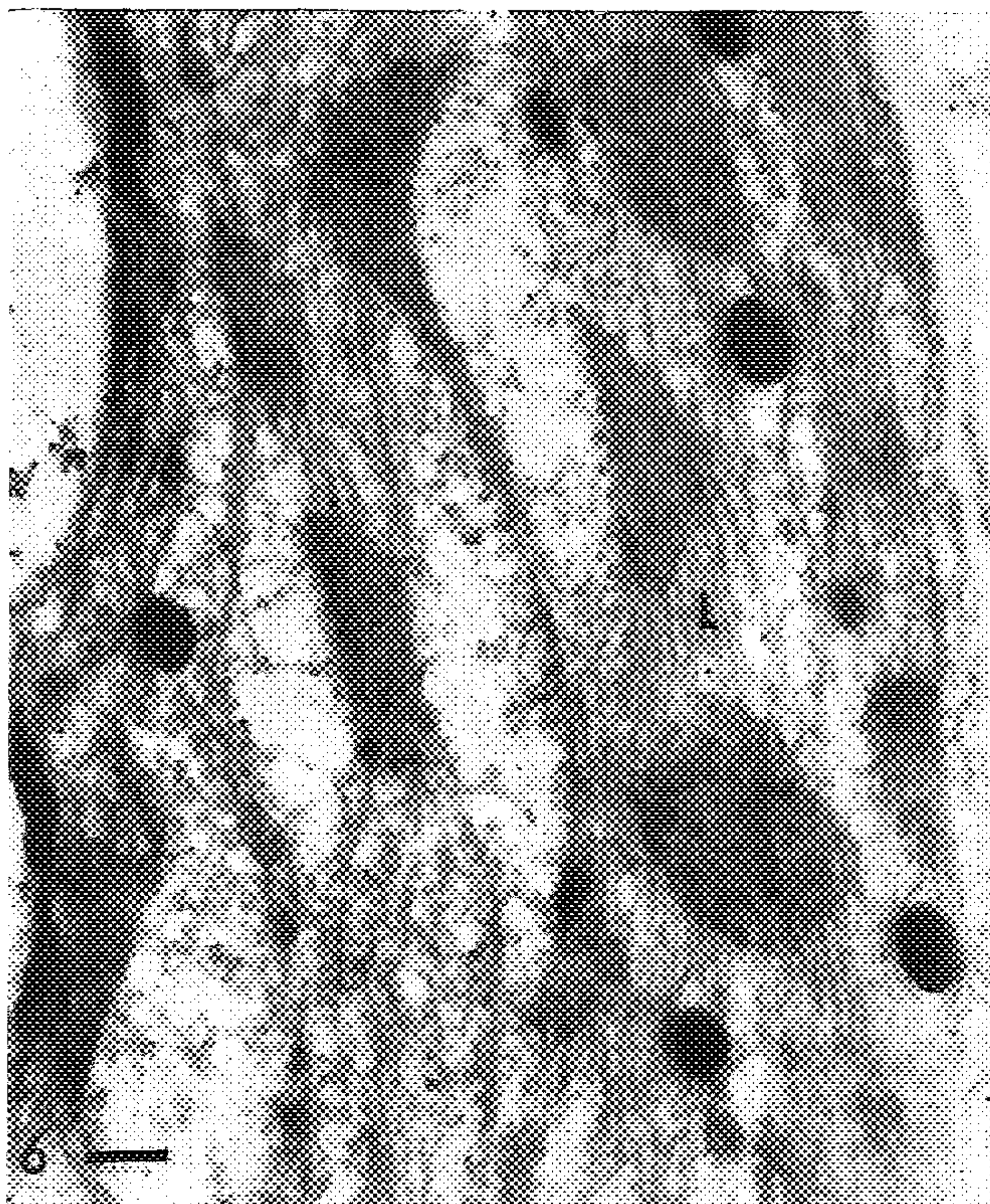
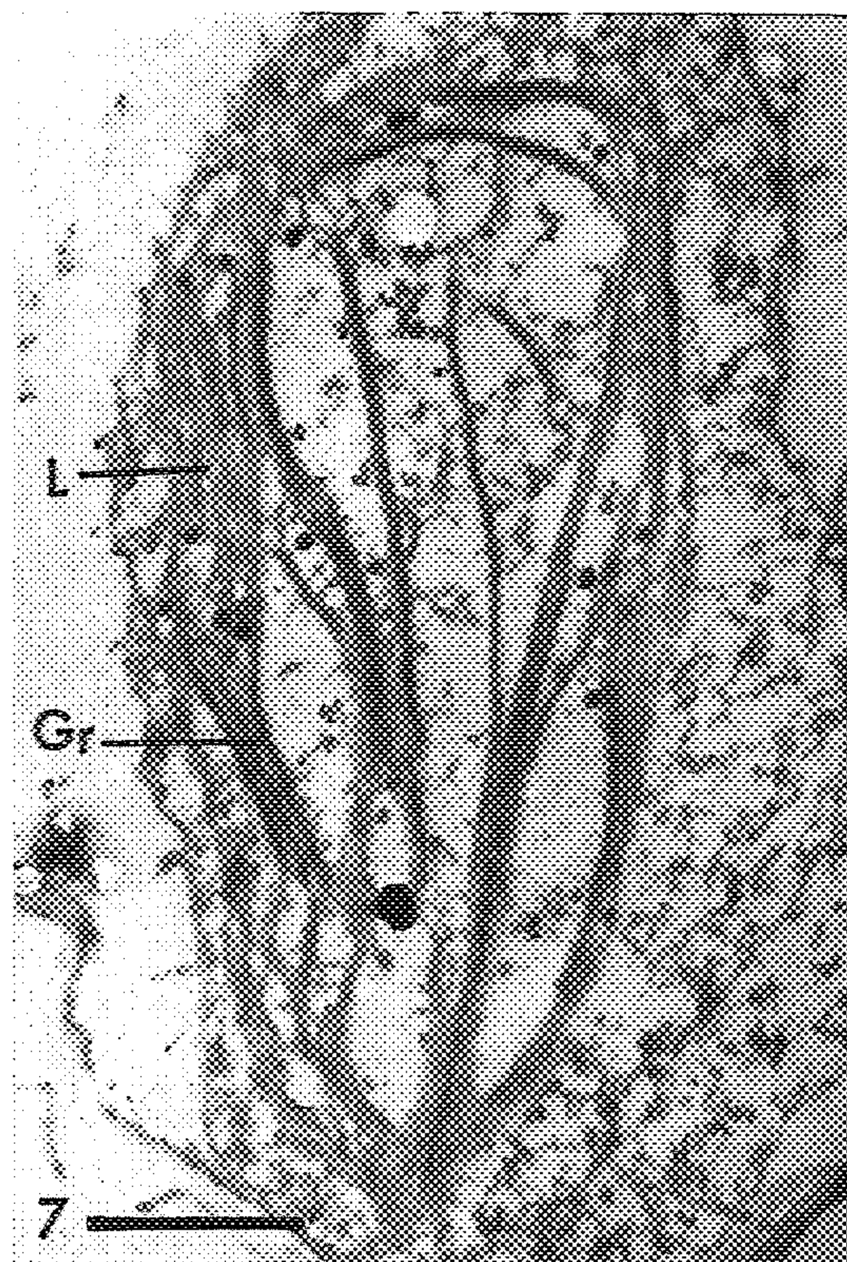
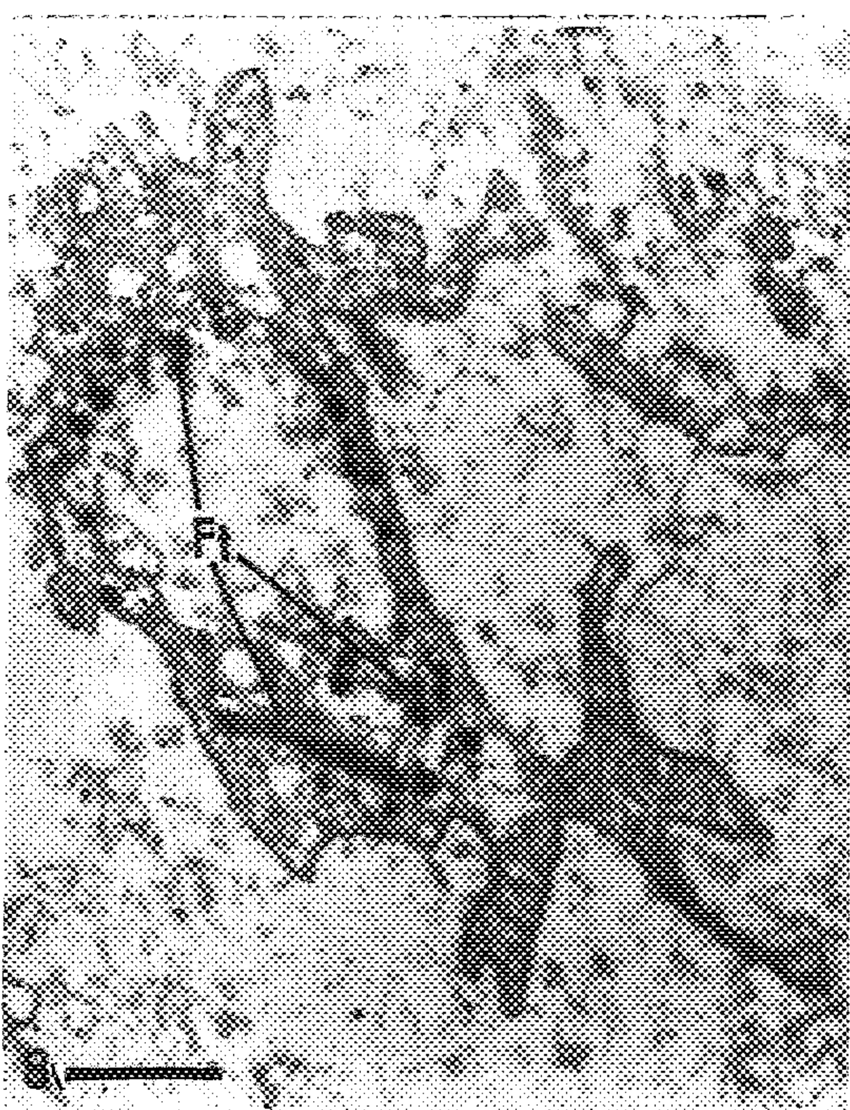


Fig. 2. — Plaste à grana : structure normale (G × 15 000).
Fig. 3. — Plaste sans grana : structure normale.
On y remarque de volumineuses enclaves amylifères (G × 17 500).
Fig. 4. — Plaste à grana de la région vert pâle. On note des ruptures de lamelles intergrana (flèche) dans un plaste déformé possédant de volumineux globules osmiophiles (G × 13 500).
Fig. 5. — Détail du dédoublement des lamelles intergrana (G × 192 000).
Le trait figurant *en bas à gauche* des photographies, représente 1 μ pour les figures 2, 3, 4, 7, 8, 9 et 0,1 μ pour les figures 5 et 6.







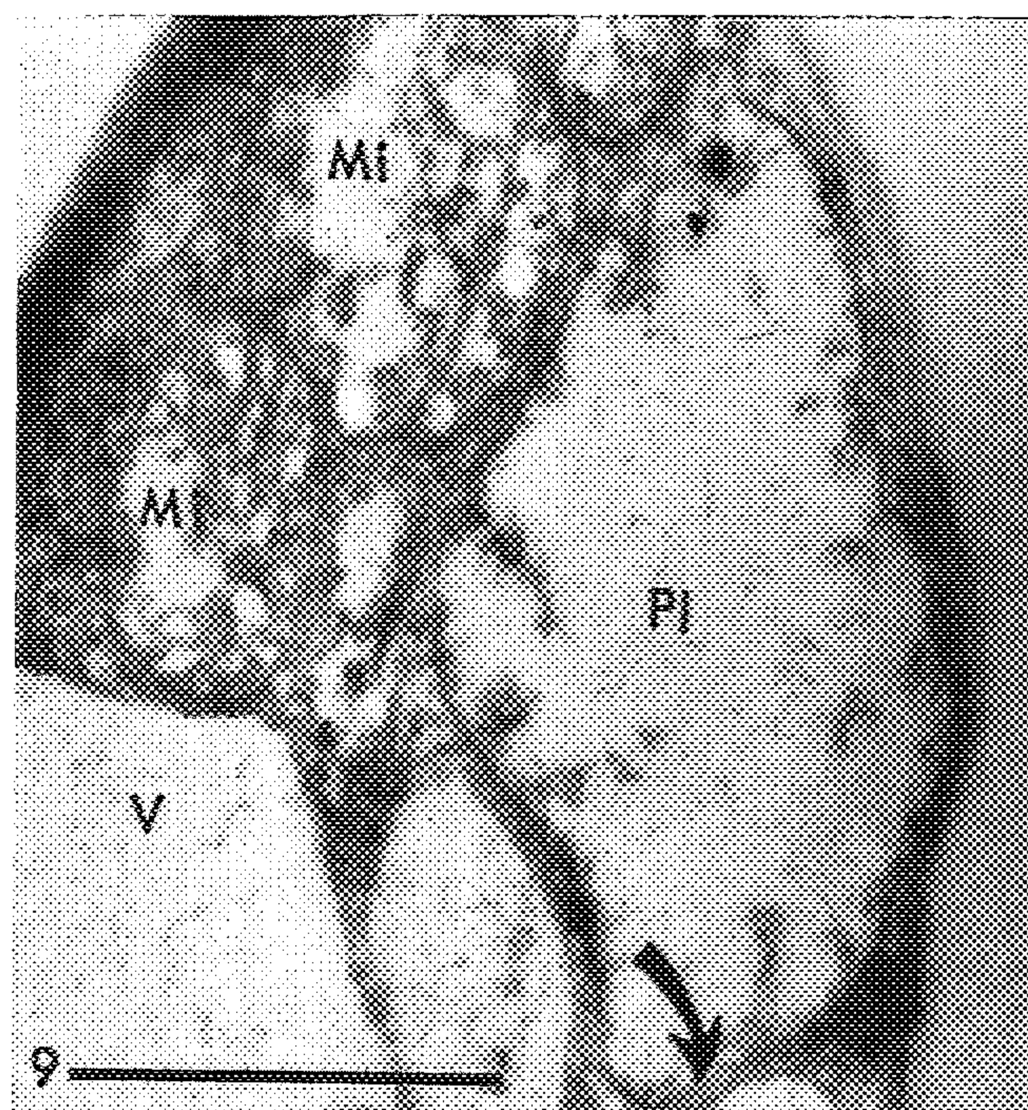
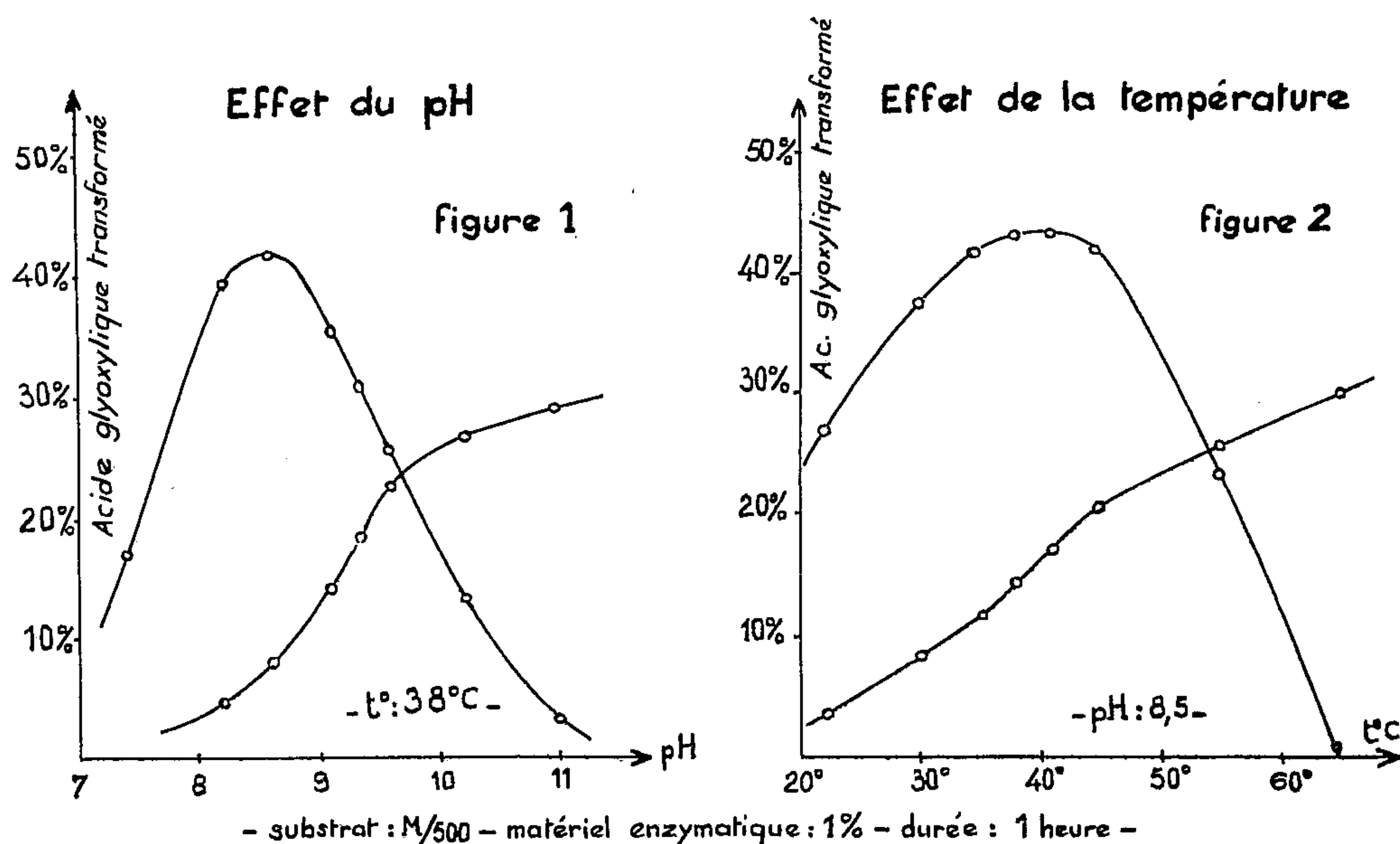


Fig. 6. — Détail d'un plaste à grana de la région vert jaune.
Les lamelles plus minces se groupent en faisceaux
entre lesquels on observe un stroma hétérogène (G × 75 000).
Fig. 7. — Plaste à grana de la région jaune vert :
on n'observe plus que quelques grana allongés réunis
par de petits faisceaux de lamelles amincies (G × 18 000).
Fig. 8. — Plaste sans grana de la région jaune.
On remarque des faisceaux de tubules coupés plus ou moins transversalement
dans un plaste amiboïde (G × 13 500).
Fig. 9. — Plaste de la région blanche : sectionné en dehors de l'amas de vésicules.
Seule la double membrane est visible (flèche)
et le reste du plaste ne diffracte pas les électrons (G × 36 000).

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur la transformation de l'acide glyoxylique provoquée par les Champignons Basidiomycètes.* Note de M. **Jean-Claude Latche**, présentée par M. Raoul Combes.

Les transformations enzymatique et chimique de l'acide glyoxylique présentent des caractéristiques différentes. Leur importance relative varie avec les espèces et en fonction de l'âge du carpophore. Il ne s'agit ni d'une réduction, ni d'une décarboxylation oxydative du substrat; la question d'une transamination reste posée.

L'acide glyoxylique est un métabolite intermédiaire dont l'importance biologique est maintenant bien établie. Outre ses relations avec les acides glycolique et oxalique (1), sa participation à la synthèse du glycocolle (2), au catabolisme de l'allantoïne et plus généralement des bases puriques (3), il intervient, à la lumière de recherches récentes, dans l'utilisation de l'ion acétate et dans le métabolisme des lipides (cycle du glyoxylate) (4).



En 1952, Brunel-Capelle (5) avait montré que des préparations d'*Agaricus campester* mises en présence d'acide glyoxylique le transformaient, transformation en partie d'origine enzymatique, en partie d'origine chimique. J'ai repris ce problème et je me propose dans cette Note de préciser les caractéristiques essentielles des processus et les modalités d'action du champignon.

Les essais ont été effectués avec un matériel enzymatique constitué par les chapeaux d'Agarics du commerce jeunes (voile partiel fortement adhérent, lamelles roses), séchés dans le vide et broyés. La transformation

enzymatique commence vers pH 6,0; à pH 8,5, elle décroît optimale ensuite et s'annule pour pH 11,0 (*fig.* 1, E). Les fortes concentrations en substrat sont inhibitrices; il existe un optimum qui se situe pour une teneur de M/500 en acide glyoxylique et de 1 % en matériel enzymatique. En fonction de la température, on observe une zone optimale d'action comprise entre 36 et 45°; à 65°, la transformation enzymatique est totalement inhibée (*fig.* 2, E). Lorsque l'enzyme a été inactivée par la chaleur, on note, néanmoins, une certaine disparition du substrat qui est favorisée par les pH alcalins (*fig.* 1, C), les températures élevées (*fig.* 2, C). De plus, et contrairement à ce qu'on observe pour la transformation enzymatique, la transformation chimique croît en fonction de la concentration en substrat, puis se maintient à une valeur constante pour des teneurs en acide glyoxylique au moins égales à M/200.

L'activité des différentes parties du carpophore vis-à-vis de l'acide glyoxylique est variable (tableau I). La fraction stérile du chapeau est la plus riche en catalyseur, l'hyménium provoque une transformation chimique nettement supérieure à celle des autres parties du carpophore; enfin, le stipe se comporte sensiblement comme l'hyménium en ce qui concerne les possibilités enzymatiques.

TABLEAU I.

pH 8,5; t^{o} : 38°; substrat M/500; matière enzymatique 1 %; temps : 1 h.

	Matériel végétal (*).	Acide glyoxylique transformé % par voie enzymatique.	par voie chimique.
Lot 1	Chapeau, partie stérile	45,2	15,0
	» hyménium	27,1	23,3
	Stipe	22,4	15,4
Lot 2	Chapeau, partie stérile	35,2	14,4
	» hyménium	18,7	25,2
	Stipe	21,2	17,4
Lot 3	Chapeau, partie stérile	39,2	15,9
	» hyménium	23,2	24,1
	Stipe	19,3	17,9

(*) Lot 1 récolté en juin, lot 2 en novembre, lot 3 en décembre.

Les activités enzymatique et chimique évoluent avec l'âge du carpophore. Les résultats (tableau II) obtenus avec *Agaricus arvensis* font apparaître une diminution brutale de l'activité enzymatique du champignon (hyménium) après dissémination des spores, alors que la transformation chimique se maintient pratiquement à un niveau identique tout au long de l'existence du carpophore.

TABLEAU II.

pH 8,5; t^o : 38°; substrat M/500, matière enzymatique 1 % ; temps : 1 h.

Agaricus arvensis.	Acide glyoxylique transformé % par voie enzymatique.	par voie chimique.
Début de sporulation, lamelles roses :		
Partie stérile du chapeau	8,3	13,3
Hyménium	12,1	27,6
Sporulé, lamelles noires :		
Partie stérile du chapeau	8,1	12,9
Hyménium	11,1	27,1
Après dissémination des spores :		
Partie stérile du chapeau	5,8	11,4
Hyménium	0	20,8

La faculté de transformer l'acide glyoxylique se retrouve chez de nombreux Basidiomycètes; la transformation enzymatique est prépondérante chez *Lepiota procera* et *L. naucina*, *Boletus edulis*, *Trachypus aurantiacus* et *T. duriusculus*; au contraire, c'est la transformation chimique qui domine chez *Amanita citrina* et *A. pantherina*, *Russula nigricans* et *R. virescens*.

Les recherches en cours concernant le mécanisme de la disparition de l'acide glyoxylique font apparaître qu'il ne s'agit ni d'un processus de réduction, ni d'une décarboxylation oxydative. Par ailleurs, aucun argument ne peut être avancé, jusqu'ici, en faveur de l'existence d'une réaction de transamination.

(1) I. ZELITCH, *J. Biol. Chem.*, 201, 1953, p. 719; W. FRANKE et W. BOER, *Z. Physiol. Chem.*, 314, 1959, p. 7089.

(2) D. G. WILSON, K. W. KING et R. H. BURRIS, *J. Biol. Chem.*, 208, 1954, p. 863.

(3) A. BRUNEL, *Le métabolisme de l'azote d'origine purique chez les Champignons* (*Thèse Doct. Sc. nat.*, Paris, 1936).

(4) H. L. KORNBERG, *Ann. Rev. Microbiol.*, 13, 1959, p. 49.

(5) G. BRUNEL-CAPELLE, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1466.

(*Laboratoire de Physiologie végétale, B. M. P. V., Faculté des Sciences, Toulouse.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Observations sur la croissance des feuilles de Posidonies* (Posidonia oceanica *Delile*). Note (*) de MM. **Roger Molinier** et **Claude Zevaco**, présentée par M. Lucien Plantefol.

L'étude statistique de la croissance des feuilles de Posidonies met en évidence l'enchaînement de phases saisonnières traduisant une activité printanière préférentielle. L'analyse physiologique des facteurs de croissance révèle l'intervention d'auxines naturelles dont l'une a été identifiée comme étant l'acide indole-3-acétique.

On sait l'importance que revêt l'herbier de Posidonies tant par l'étendue qu'il occupe dans l'étage infralittoral méditerranéen que par le socle ou l'abri qu'il procure à une multitude d'éléments floristiques ou faunistiques.

Le long des côtes de Provence, ces Phanérogames marines perdent leurs feuilles durant les mois de septembre et d'octobre; les nouvelles feuilles repoussent concurremment à la même époque.

Il nous a paru intéressant d'entreprendre une étude de la croissance du double point de vue statistique et physiologique, nos recherches portant sur un herbier de Posidonies qui se développe à proximité immédiate de la surface, aux limites septentrionales de la baie du Brusc (Var).

1. *Étude statistique de la croissance des feuilles.* — Les deux courbes ci-après représentent respectivement l'accroissement annuel des feuilles (courbe A), à partir de moyennes de mesures effectuées chaque mois, et la vitesse de croissance (courbe B), établie sur la base des différences de moyennes d'un mois à l'autre.

La courbe A indique que l'accroissement en longueur des feuilles s'étale sur 1 m environ dans le courant de l'année. Par ailleurs, les différences qu'on relève entre les moyennes mensuelles successives indiquent que la croissance n'est pas régulière.

Cette irrégularité apparaît encore avec plus d'évidence sur la courbe B qui traduit l'enchaînement de trois phases saisonnières.

— Tout d'abord, une phase de latence intéressant l'automne et une partie de l'hiver (du mois d'octobe au mois de janvier).

— En second lieu, une phase de grande activité printanière (du mois de février au mois de mai).

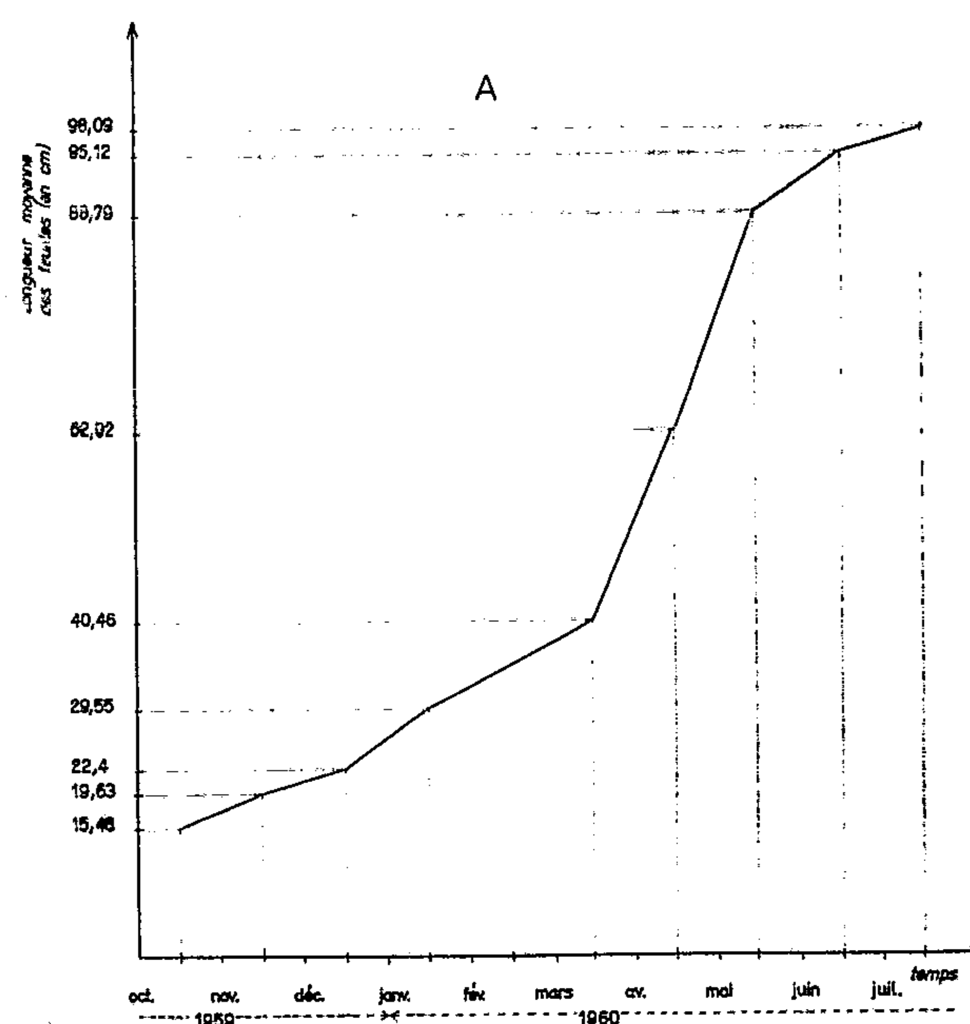
— Enfin, une phase de ralentissement considérable de l'accroissement, amorcée à la fin du printemps et se poursuivant en été.

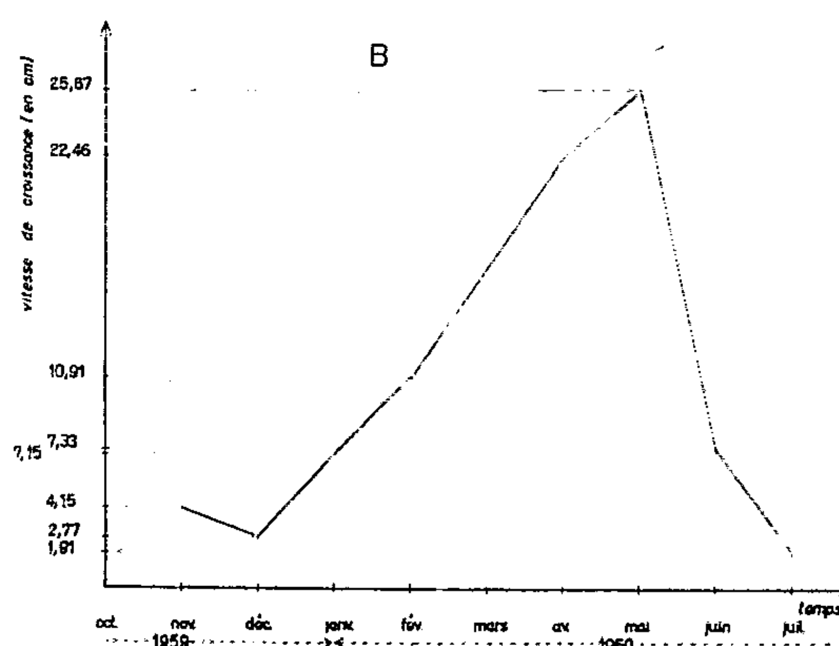
2. *Étude physiologique de la croissance des feuilles.* — Les résultats précédents nous ont conduits tout naturellement à rechercher et à localiser les substances responsables de la croissance dans les feuilles de Posidonies.

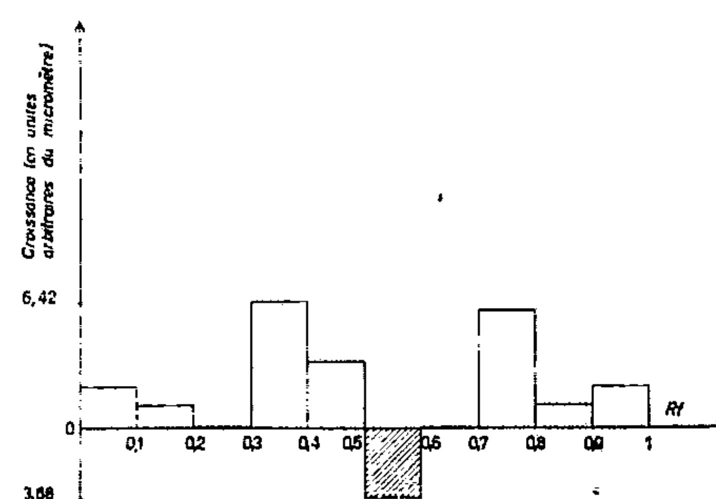
L'étude physiologique entreprise comporte successivement l'extraction, l'isolement et l'essai biologique des substances de croissance naturelles.

L'extraction des substances actives est effectuée dans l'eau bouillante — « à reflux » — à partir d'un poids déterminé de feuilles, utilisées aussitôt après la récolte.

L'emploi de solvants d'extraction appropriés [acétate d'éthyle, bicarbonate de sodium, éther sulfurique ([1])] conduit ensuite à une purification







progressive de l'extrait par partages successifs des constituants initialement présents dans la phase organique.

Les substances actives isolées dans l'éther sont ensuite soumises à un essai de chromatographie ascendante unidimensionnelle sur papier; le chromatogramme obtenu est sectionné de bas en haut en dix fragments égaux permettant d'éprouver isolément — à l'aide d'un essai biologique — l'activité des substances adsorbées aux différents niveaux.

L'essai biologique consiste à mesurer la croissance de fragments de coléoptiles de Blé excisés et cultivés *in vitro* sur des milieux de culture contenant l'extrait actif qui diffuse à partir des morceaux de chromatogramme.

Il s'agit donc d'un test d'allongement d'organe qui permet de tracer un histogramme en portant en abscisse le R_f [2] des différentes substances en présence et, en ordonnée, la croissance moyenne obtenue à partir de chacun des fragments du chromatogramme.

L'histogramme ci-après, traduisant une expérience basée sur un poids global de feuilles de 50 g, met en évidence deux pics de croissance séparés par une zone inhibitrice.

L'application du réactif de Salkowsky sur un autre chromatogramme nous a permis de démontrer la présence d'acide indole-3-acétique, l'une des auxines naturelles les plus importantes, dans la zone de R_f 0,3-0,4 correspondant au premier pic de croissance. Le second pic traduirait l'activité d'une deuxième substance indéterminée localisée à proximité du front du solvant dans les zones de R_f élevé.

Par ailleurs, des essais biologiques réalisés de manière identique, mais à partir d'extraits intéressant sélectivement le sommet, la partie médiane ou la base des feuilles de Posidonies nous permettent d'entrevoir l'existence de véritables gradients de répartition des substances activatrices et inhibitrices tout au long de la feuille. Cet aspect du problème, de même que les variations saisonnières que pourraient éventuellement présenter la synthèse et la distribution des auxines naturelles dans les feuilles de Posidonies — en fonction de la vitesse de croissance — feront l'objet de développements ultérieurs [3].

(*) Séance du 6 mars 1961.

(1) L'éther sulfurique doit être préalablement distillé en présence de sulfate ferreux, de manière à éliminer les peroxydes susceptibles d'oxyder certaines auxines naturelles.

(2) Le R_f (*Ratio front*) est défini par le rapport :

$$\frac{d}{D} = \frac{\text{distance parcourue par la substance}}{\text{distance parcourue par le front du solvant}}.$$

(3) M. Jacques Ricard nous a conseillé au cours de ce travail.

(*Laboratoire de Biologie végétale, Faculté des Sciences, Marseille.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Les fragments de fruits de tomates, de tous âges mais encore vertes, croissent* in vitro *dans des milieux très simples.* Note (*) de M. François Nysterakis, transmise par M. Henri Gaussen.

Biale [1], Ulrich [5], Nitsch [2] et d'autres, ont traité sous tous leurs aspects de la croissance et du développement des ovaires. Le dernier auteur a, en outre, établi des faits importants relatifs à leur culture *in vitro*. Depuis 1958 et parallèlement à mes tentatives [3] sur la culture des tissus de fruits d'*Ecbalium elaterium*, je suis les réactions des tissus de haricots, melons, courgettes, concombres, cornichons, tomates, etc. J'indiquerai pour le moment le comportement des tissus de fruits de tomates, achetées au marché, récoltés sur une même plante, sur des plantes différentes d'une variété ou encore de variétés distinctes.

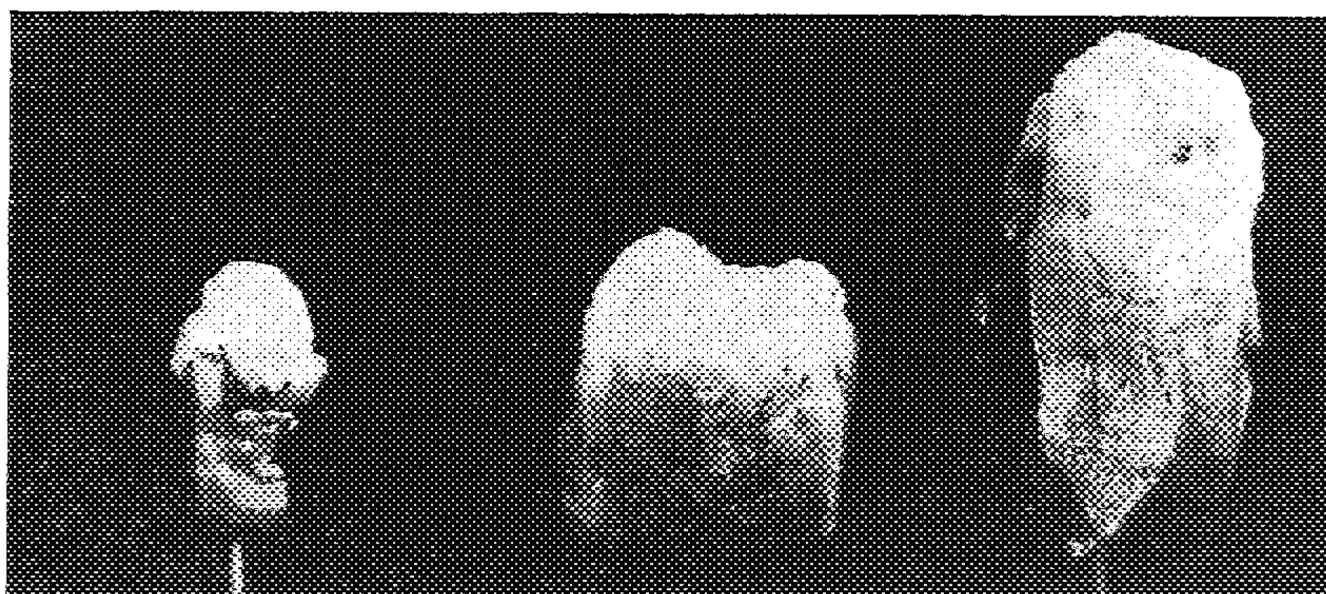
Le mode opératoire et les milieux de base utilisés sont ceux indiqués antérieurement [3]. Des tomates vertes ont été classées en cinq catégories d'après leur diamètre : 1,5, 2,5, 3, 4 et 7 cm. Les fruits des deux premières étaient respectivement partagés, suivant leur axe, en quatre et huit fragments, ceux des autres catégories en des fragments de volume égal et supérieur aux précédents.

Entre le 6 mai et le 2 novembre, de 1958 à 1960, plus de 1000 cultures ont été suivies. Du fait même des nombreuses répétitions et des écarts individuels constatés, les difficultés pour établir des données quantitatives *sûres* concernant la croissance, en relation avec la variété, l'âge des fruits verts et le volume des fragments prélevés, restent importantes.

Les faits consignés dans le tableau concernent les cultures du 30 juillet 1958, ils ont été retrouvés avec une bonne conformité au cours des répétitions du 5 août 1959 et du 25 juillet 1960. Pour ces expériences, les fragments ensemencés (1/4 de fruit à $d = 1{,}5$ cm) provenaient de la variété commerciale Saint-Pierre. Pour chaque substratum, 20 cultures aseptiques étaient prévues. Le milieu de base renfermait, en grammes par litre : KNO_3, 0,8; H_2KPO_4, 0,8; $MgSO_4$, 0,5; Cl_2Ca, 0,1; ClNa, 0,1; glucose, 30; gélose, 10. Quelques produits susceptibles de stimuler ou de provoquer la croissance ont été expérimentés. Leur action est mentionnée ici à titre indicatif. En plus des écarts individuels sur la croissance en volume signalés, des différences concernant le mode de croissance des fragments cultivés ont été constatées. A défaut de données cytologiques, l'aspect macroscopique des cultures obtenues laisse supposer que pour certaines d'entre elles, l'agrandissement cellulaire serait la caractéristique essentielle de leur croissance (*fig.* 1). Mais pour la plupart des autres (90 ± 5 %), agrandissement et divisions cellulaires semblent intervenir (*fig.* 2).

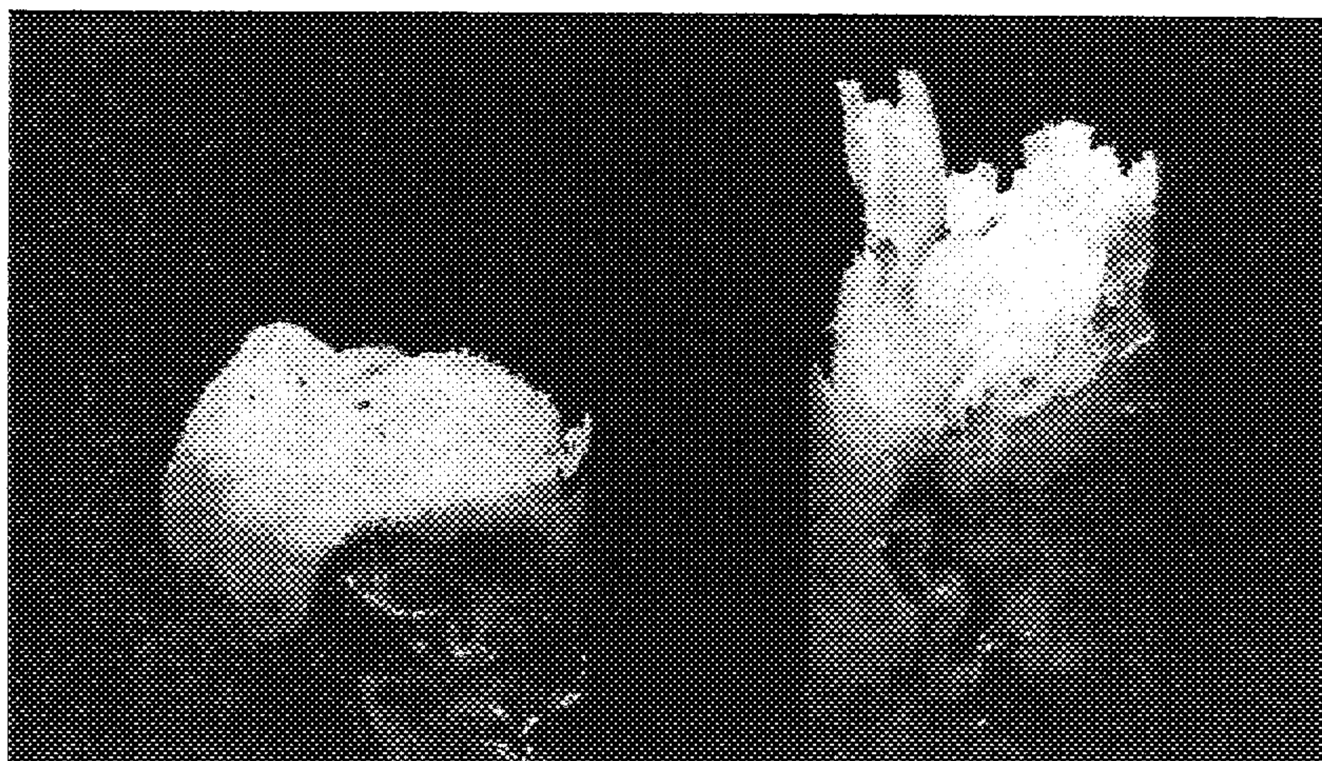
Si maintenant nous tenons compte de l'ensemble de l'expérimentation, des trois dernières années, les faits les mieux connus peuvent se résumer ainsi :

Au même titre que les tissus de la pulpe d'*E. elaterium*, ceux provenant de tomates vertes, de tous âges et de toutes variétés utilisées, croissent



5e jour. 15e jour. 30e jour.

Fig. 1. — Trois cultures photographiées hors milieu de base (grandeur nature). Elles proviennent d'une tomate partagée en quatre, son diamètre était alors de 1,5 cm.



20e jour. 30e jour.

Fig. 2. — Culture, sur milieu de base, d'un fragment (1/4 tomate à $d = 1,5$ cm) photographié à deux dates.

in vitro à partir d'éléments minéraux et de sucre. Dans les quatre milieux de base ([3a]) essayés, la croissance nettement perceptible des fragments débute entre le 3e et le 10e jour de culture et s'arrête entre le 30e et le 70e. Plus spécialement pour les tissus prélevés sur de jeunes fruits ($d = 1,5$ à 2,5 cm), l'action stimulante (mais relativement tardive et souvent insuffisamment généralisée) sur la croissance de *l*-cystéine, du glutathion et

Principales réactions des tissus de fruits de tomates cultivés le 30 *juillet* 1958.

Milieu de base (g/l).	2e jour. Cultures turgescentes; sections mates, duveteuses.	5e jour. Sur 50 % des cultures, début de croissance.	10e jour. Croissance accentuée et généralisée.	15e jour. Début pigmentation rose et de la germination « graines ».	30e jour. Pour 40 % cultures, croissance maximale.	60e jour. Fin de croissance Écarts individuels significatif.
AIA, 0,1 mg	Inactif	Inactif	Inactif	*	Inactif	Inactif
AIA, 0,5 »	»	»	»	*	»	»
AIA, 1 »	»	»	»	*	»	»
AIA, 10 »	»	»	»	*	»	Déf. (?)
AIA, 50 »	»	»	Déf.	*	Déf.	Sub./tox.
AIA, 100 »	»	»	»	*	Sub./tox.	Toxique
2.4.5-T, 0,1 mg	»	»	Inactif	*	Déf. (?)	Déf. (?)
Glutathion, 50 mg	»	»	Fav. (?)	*	Fav. (?)	Fav. (?)
l-Cystéine, 10 mg	»	»	»	*	»	»
Ext. levure, 6 g	»	»	Inactif	*	Fav.	Fav.
Ext. malt, 5 g	»	»	Déf. (?)	*	Déf. (?)	Déf. (?)
Hyd. cas., 500 mg	Déf.	Déf.	Déf.	*	Déf.	Déf.
Noix coco, 150 cm³	Inactif	Inactif	Inactif	*	Inactif	Inactif

AIA, acide indolacétique; 2.4.5-T, acide trichlorophénoxyacétique; Hyd. cas., hydrolysat de caséine; Déf., produit à action défavorable; Déf. (?), défavorable pour environ 30 % des cultures; Fav., à action favorable; Fav. (?), favorable pour environ 60 % des cultures; *, l'action du produit sera communiquée ultérieurement.

surtout de l'extrait de levure peut être retenue. Des fragments provenant de fruits en cours de maturation (partiellement pigmentés) peuvent croître. Par contre, ceux prélevés sur fruits nettement pigmentés sur toute la surface ne croissent pas.

Le Professeur Ulrich vient de me signaler l'intéressante recherche de Pontovich ([4]). Cet auteur a obtenu des plantules à partir de placentas munis de « graines » du pavot cultivés *in vitro*. Je reviendrai prochainement sur la germination *in situ* des « graines » de tomates que j'ai, de mon côté, observée dès 1958 et sur la synthèse des caroténoïdes par les tissus en croissance.

(*) Séance du 6 mars 1961.

([1]) J. B. Biale, *Ann. Rev. Plant Physiol.*, 1, 1950, p. 183.

([2]) J. P. Nitsch : *a. Comptes rendus*, 229, 1949, p. 445; *b. Amer. J. Bot.*, 38, 1951, p. 566; *c. The quarterly rev. of Bot.*, 27, n° 1, 1952, p. 33; *d. Ann. Rev. of Plant Physiol.*, 4, 1953, p. 199.

([3]) F. Nysterakis : *a. Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1906; *b. Ibid.*, p. 2436.

([4]) V. E. Pontovich, *Fizio. Rasten S. S. S. R.*, 6, n° 3, 1959, p. 303.

([5]) R. Ulrich, *La vie des fruits*, Masson, Paris, 1952.

GÉNÉTIQUE. — *Apparition régulière chez* Curvularia pallescens, *d'une variation sectorielle contagieuse, non transmissible par les thallospores.* Note (*) de M. **François Cuzin**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Les cultures homocaryotiques de *Curvularia pallescens*, issues de conidies, présentent deux phénotypes différents successifs; le second apparaît comme un variant sectoriel à grande fréquence, stable par transfert massif de mycélium, capable d'induire la « mutation » d'une hyphe du premier phénotype, lorsque les cytoplasmes des deux types sont au contact, sans échange de noyaux; cette modification phénotypique disparaît régulièrement lors de la formation de thallospores.

Il est très aisé d'obtenir des cultures homocaryotiques de *Curvularia pallescens*, bien que ce Champignon imparfait soit propagé par des conidies pluricellulaires. Chaque cellule de la conidie est en effet uninucléée et l'unique tube germinatif qu'elle émet peut être prélevé après section. Il est facile d'isoler des souches homocaryotiques mutantes pour divers caractères morphologiques, apparaissant spontanément, ou après exposition des spores aux rayons X.

Mais les cultures de mycélium sauvage ou mutant ne conservent généralement pas longtemps leur phénotype originel : des secteurs phénotypiquement modifiés apparaissent constamment. Les filaments aériens ne se forment plus; il n'est pas non plus produit de conidies, mais les hyphes immergées comportent, intercalés entre les articles clairs et cylindriques premiers formés et séparés d'eux par des cloisons fermées, des articles plus courts, renflés, à parois épaisses et pigmentées, contenant un protoplasme particulièrement dense, assimilables à des thallospores.

La fréquence des secteurs est caractéristique du génotype; pour un clone donné, elle varie avec les conditions de milieu, et, par exemple, au-dessus de 18° C, elle diminue à mesure que la température s'élève.

Les côtés des secteurs sont incurvés, comme chez *Pestalozzia annulata* ([1]) et les plages *modifiées* s'élargissent rapidement, bien que la vitesse d'extension radiale ne soit pas accrue. Deux jours environ après l'apparition des secteurs, leur mycélium immergé se couvre d'hyphes dressées mais courtes, d'abord localisées à la pointe du secteur, mais gagnant progressivement la totalité de la plage *modifiée*; celle-ci ne se distingue plus finalement des régions *normales* que par la densité moindre de son mycélium aérien.

Le phénotype *modifié* peut être entretenu par repiquage massif, à la condition que les transferts soient effectués à des intervalles de temps inférieurs à deux semaines. Au-delà, les transplantations conduisent toujours au phénotype *normal*, et les nouveaux thalles sont susceptibles de former des secteurs avec la même fréquence qu'une culture née directement d'une conidie. Mais les ensemencements massifs de mycélium prélevés dans des thalles modifiés, âgés de moins de 14 jours environ,

conduisent toujours à des cultures de phénotype *modifié*. Si l'on sème des articles individuels séparés par microdissection à partir de ces mêmes thalles, une partie des cultures obtenues présente le phénotype *normal*, tandis que le phénotype *modifié* persiste chez les autres.

Tels sont les faits d'observation; deux d'entre eux méritent d'être soulignés : d'une part la modification tend à se généraliser, d'autre part elle est régulièrement perdue par le mycélium âgé — en d'autres termes, une différenciation apparue de façon aléatoire, mais avec une grande fréquence, atteint de proche en proche tous les éléments du thalle formés après son apparition; certains articles cependant sont susceptibles de se dédifférencier.

Il peut être rendu compte du caractère envahissant de la différenciation en excluant les hypothèses d'une hétérocaryose banale ou d'un échange de matériel nucléaire : lorsqu'on ensemence sur deux lignes parallèles à 1 cm de distance environ, deux mycéliums *normaux* appartenant à deux clones différant par des caractères morphologiques stables, on ne constate, après entrée en contact et anastomose des deux thalles, aucun changement dans la morphologie propre à chacun des clones, ni dans les thalles confrontés, ni dans les cultures issues des conidies qu'ils portent. Si des secteurs modifiés apparaissent, leurs fréquences sont celles qui caractérisent chacun des clones cultivé isolément. Mais si l'un des deux clones confrontés est semé sous sa forme *modifiée*, il apparaît, au sein du mycélium *normal* de l'autre clone, des secteurs en nombre significativement accru : aux secteurs spontanés s'ajoutent des secteurs induits, et l'on peut suivre, par des prélèvements échelonnés, le passage de la modification à travers le mycélium d'aspect *normal* depuis le point d'anastomose jusqu'à la région en croissance où elle s'est exprimée. Des informations plus précises ont été acquises par l'anastomose, dans une microgoutte, d'un filament *normal* et d'un filament *modifié*. Un certain temps après leur anastomose, les filaments sont coupés, et chacun des fragments est transporté séparément dans une boîte de Pétri. L'aspect des cultures montre qu'il y a transfert de la modification du « donneur » au « receveur », sans transmission des caractères stables du « donneur »; cette contagion débute lentement (au maximum 600 μ au cours des 10 premières heures), mais s'étend ensuite plus rapidement.

La perte de la différenciation a été suivie en microgouttes sur des filaments *modifiés*. L'isolement d'articles au micromanipulateur montre que ce sont les thallospores qui conduisent à des cultures de phénotype *normal*. Ces thallospores sont produites en des points divers des filaments, généralement dans une région éloignée du sommet en croissance, et leur nombre augmente progressivement quand les hyphes vieillissent. Après deux semaines toute la culture est envahie par ces thallospores et, si ce sont les seuls articles viables, on comprend qu'un repiquage, même massif,

fournisse alors une culture *normale*. Il est vraisemblable que le mycélium aérien court qui apparaît dans les zones les plus âgées des secteurs *modifiés*, provient de la prolifération de ces thallospores.

Le phénomène étudié présente de grandes analogies avec celui observé par H. Sharpe chez un *Aspergillus* ([3]), et chez *Pestalozzia annulata* par J. Chevaugeon et C. Lefort ([1]). Dans ces deux cas, des variations sectorielles apparaissent sans mutation génique, et se généralisent par contagion sans hétérocaryose. Chez *Curvularia pallescens*, à la différence de *Pestalozzia*, les articles apicaux sont sensibles à la contagion, et le caractère *modifié* est perdu, non pas par tous les articles du thalle, mais seulement au cours de la production de thallospores. Dans tous ces exemples, les faits évoquent très nettement des phénomènes de différenciation cellulaire et il est fructueux de les rapprocher des cas d'interaction nucléocytoplasmique, dans lesquels un caractère potentiellement présent dans la cellule peut être exprimé ou non phénotypiquement, l'expression ou la non-expression se maintenant à travers les mitoses successives (systèmes antigéniques des Paramécies, caractère *s* chez *Podospora anserina* ([2])).

(*) Séance du 6 mars 1961.

([1]) J. Chevaugeon et C. Lefort, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2247.
([2]) G. Rizet, D. Marcou et J. Schecroun, *Bull. Soc. franç. Phys. Vég.*, 4, 1958, p. 136.
([3]) H. Sharpe, *Proc. Roy. Soc.*, B, 148, 1958, p. 355-359.

(*Laboratoire de Génétique physiologique du C. N. R. S., Laboratoire de Botanique de la Faculté des Sciences d'Orsay.*)

BIOCHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur quelques flavonosides difficilement hydrolysables (scoparoside, cytisoside et aphloïoside).* Note (*) de MM. **René-Raymond Paris** et **Ali Stambouli**, présentée par M. René Fabre.

D'après les résultats de la dégradation alcaline et les caractéristiques des spectres ultraviolet et infrarouge, le scoparoside serait une glycosyl-8 méthyl-3′ lutéoline, le cytisoside est un flavonoside de la même série, mais dériverait d'une méthyl-4′ apigénine; par contre, l'aphloïoside est d'un type nettement différent.

Depuis 1937, où l'un de nous avec M. Mascré [3] avait montré que la scoparine du *Sarothamnus scoparius* Koch était un hétéroside difficilement dédoublable voisin de la vitexine, nous avons eu l'occasion, au cours de diverses recherches sur les pigments flavoniques, d'isoler deux autres flavonosides possédant cette particularité : l'aphloïol [4] de l'*Aphloia thæeformis* Benn. et le cytisoside [5] de *Cytisus Laburnum* L. Utilisant de nouvelles techniques d'hydrolyse acide, de dégradation alcaline et de caractérisation des produits de dédoublement par chromatographie ou par électrophorèse, nous avons effectué de nouvelles recherches sur ce type particulier de flavonoïdes en vue de préciser leur structure.

1. *Scoparoside.* — De nouvelles tentatives d'hydrolyse au bain-marie bouillant pendant 4 à 8 h ont été faites en employant les mélanges suivants : acide sulfurique 5 N ou 10 N dans de l'alcool à 60°; acide sulfurique, 7,5; acide acétique, 10- eau, 32,5 ml ou acide chlorhydrique, 10 ml- acide acétique, 3,5 ml- eau, 6,5 ml (essais effectués sur des liqueurs contenant 1 % de scoparoside). Après élimination de l'alcool s'il y a lieu, on enlève par filtration un précipité noirâtre (produit d'altération de la scoparine en milieu acide), le soluté, neutralisé par le carbonate de baryum puis concentré, est soumis à l'analyse chromatographique sur papier : solvant entraîneur : butanol-pyridine-eau (6-4-3) révélateur : phosphate d'aniline (technique descendante avec papier Arches n° 301 pendant 36 h).

Avec l'acide sulfurique 10 N, il n'a pu être décelé qu'une très faible tache d'une substance migrant sensiblement comme le glucose mais se colorant différemment avec le révélateur.

Devant cet insuccès, on a essayé de déterminer la structure par dégradation alcaline. Nous avons repris les expériences effectuées en 1937, mais en opérant, d'une part avec la potasse aqueuse au bain-marie, d'autre part par fusion alcaline au four à moufle à une température déterminée; pour obtenir des résultats comparables, il a été procédé sur une même quantité de produit (0,20 g dans 10 g de potasse et 5 ml d'eau); après chauffage, la liqueur amenée à l'aide d'acide sulfurique successivement à pH 7 puis 4 et enfin 1 est épuisée chaque fois par de l'éther. Après évaporation, le résidu, dissous dans le méthanol, est soumis à l'analyse chromato-

graphique : technique ascendante, solvant : butanol acétique aqueux (4-1-5) ou acide acétique à 2,5 %. Dans le cas de chromatoplaque sur gel de silice, le développement est effectué par un mélange : toluène, acétate d'éthyle, méthanol (6-8-1, V/V). L'électrophorèse est réalisée sur papier Arches n° 302, électrolyte : borate de sodium à 5 ‰ (6 V/cm, 1,26 mA/cm) ou mélange borate de sodium 5 ‰ et acide borique 15 ‰ (1-3, V/V). Comme révélateurs ont été utilisés : la benzidine ou la nitraniline diazotées, le perchlorure de fer, la dinitrophénylhydrazine et le *p*-diméthylaminobenzaldéhyde. Les produits de dégradation alcaline sont variables suivant les conditions opératoires : au bain-marie, sont obtenus du phloroglucinol et surtout de l'acétovanillone; au four à moufle (à 240° pendant 2 mn) le phloroglucinol est plus abondant et la quantité d'acide vanillique croît aux dépens de l'acétovanillone; à température élevée (5 mn à 240° puis 10 mn à 280°) il se forme à peu près uniquement du phloroglucinol et de l'acide protocatéchique; le phloroglucinol provient d'une dihydroxy-5.7 benzopyrone, l'acide vanillique se forme aux dépens du noyau phényl latéral.

D'après ces résultats, la génine du scoparoside, ou scoparol, serait une trihydroxy-4'.5.7 méthoxy-3' flavone (méthyl-3' lutéoline) isomère de la diosmétine (méthyl-4' lutéoline, donnant par fusion alcaline de l'acide isovanillique). Quant au sucre, nous pensons qu'il s'agit d'une chaîne en C_6 à noyau furane avec une liaison carbone-carbone en position 8 comme dans le cas de la vitexine [1] ou de l'orientine [2]. Ceci est en accord avec le dégagement de furfurol se produisant en milieu chlorhydrique concentré [3] et avec les spectres ultraviolet et infrarouge (spectre ultraviolet : λ maximums : 270 et 345 mμ, proche de ceux de la diosmétine et de la lutéoline; spectre infrarouge avec bandes à 3,1, 6,2, 7,7, 7,9, 9,3, 9,7, 10,3, 11,9 et 13,8 cm^{-1}, analogue à celui de la lutéoline, mais avec bandes entre 9 et 10 cm^{-1} correspondant aux hydroxyles de la chaîne glucidique. Le scoparoside serait donc un hétéroside stable correspondant à une glycosyl-8-méthyl-3' lutéoline.

2. *Cytisoside.* — Ce flavonoside est à ranger dans le même groupe que le scoparoside. Même après action prolongée d'acides minéraux concentrés, il ne fournit que des traces d'une substance migrant en chromatographie sur papier sensiblement comme le glucose mais donnant une coloration différente avec la benzidine. Par action de la potasse, suivant le procédé décrit à propos du scoparoside, il fournit du phloroglucinol et un acide, se colorant en chromatographie sur papier en rose violet par la paranitraniline et migrant au même niveau que l'acide *p*-hydroxybenzoïque (il y a donc eu diméthylation au cours de la fusion alcaline). Les spectres ultraviolet et infrarouge sont proches de ceux de l'acacétol (méthyl-4' apigénine). D'après ces résultats, le cytisoside serait une glycosyl-8 méthyl-4' apigénine; des expériences sont en cours pour vérifier cette hypothèse.

3. *Aphloïoside*. — Cette substance, d'abord dénommée aphloïol ([4]), semble être également, d'après son R_f en chromatographie sur papier et son spectre infrarouge, un hétéroside difficilement dédoublable. Cependant, par fusion alcaline, même prolongée, nous n'avons pu obtenir de produits définis. Il s'agirait d'un flavonoïde d'un type particulier dont l'étude est actuellement poursuivie.

(*) Séance du 6 mars 1961.

(1) W. H. Evans, Mc Gookin, L. Jurd, A. Robertson et W. R. N. Williamson, *J. Chem. Soc.*, 1957, p. 3510.

(2) L. Hörhammer, H. Wagner, H. Niesshlag et G. Wildi, *Archiv. Pharm.*, 292/64, 1959, p. 380.

(3) M. Mascré et R. Paris, *Bull. Sc. pharmacol.*, 44, 1937, p. 401.

(4) R. Paris, *Bull. Sc. pharmacol.*, 49, 1942, p. 146.

(5) R. R. Paris, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 443.

(*Faculté de Pharmacie de Paris, Laboratoire de Matière médicale.*)

ÉCOLOGIE. — *Rapports entre le climat, la couverture végétale et le peuplement carabologique dans les prairies pseudoalpines jurassiennes.* Note (*) de M. **Jean-Louis Amiet**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Parmi les facteurs externes dont dépend la distribution des Insectes terrestres, le type de végétation (= formation) a une grande importance. Comme Grassé l'a montré en 1929 « la végétation crée une ambiance favorable ou défavorable à l'Insecte » ([1]). Les recherches que je poursuis sur la faune de divers massifs montagneux français me conduisent à une conclusion identique. En particulier, la distinction entre milieux forestiers et prairiaux est fondamentale car les conditions écoclimatiques y sont très différentes. Les observations que j'ai pu faire en Guinée, au mont Nimba, m'ont montré qu'il en était de même dans les régions chaudes.

Les conditions climatiques générales (macroclimat) interviennent aussi dans la composition des peuplements entomologiques. Elles peuvent agir soit de manière directe, soit en interférant avec les conditions écoclimatiques déterminées par le type de végétation. L'analyse du peuplement carabologique des prairies pseudoalpines du Jura (massifs du Montrond, du Crêt de la Neige et du Reculet) permet de mettre en évidence ces deux modes d'action.

Situées dans l'étage montagnard supérieur, ou sur les plus hauts sommets, à la limite inférieure de l'étage subalpin, les prairies pseudoalpines jurassiennes sont, comme je l'ai montré ([2]), des formations mi-naturelles, mi-anthropozoogènes.

L'action du climat s'y manifeste par l'élimination de plusieurs Carabiques qui existent dans l'étage montagnard inférieur, mais ne peuvent supporter les conditions climatiques trop rudes de l'horizon supérieur. Certains sont silvicoles, d'autres praticoles ou indifférents. Parmi les absences les plus notables, on citera celles d'*Abax parallelus* Dufts., *Pterostichus cristatus* L.-Duf., *Platynus assimile* Payk., *Calathus fuscipes* Goèze, *Procrustes coriaceus* L., etc. Toutes ces espèces se rencontrent au-dessous de 1 400-1 500 m.

D'autre part, plusieurs espèces orophiles liées à un climat plus froid apparaissent dans l'étage montagnard supérieur : d'abord, vers 1200-1300 m, un Insecte silvicole, *Calathus micropterus* Dufts., puis, vers 1 400 m, *Orinocarabus silvestris* Panz. et *Cymindis coadunata* Dej.; un peu plus haut se montre *Percosia erratica* Dufts., et enfin, au-dessus de 1 600 m, deux espèces d'affinités alpines, *Oreonebria rätzeri* Ban. et *Pterostichus panzeri* Panz., qui occupent des stations particulièrement froides. Sauf les deux premiers, ces Carabiques ne vivent pas en forêt. Toutefois, leur présence n'est pas due uniquement à l'existence d'une végétation non

forestière, car plusieurs d'entre eux manquent dans les prairies défrichées qui prolongent, sur les pentes, les formations naturelles des crêtes. Le climat a ici une action pratiquement directe.

En revanche, plusieurs espèces praticoles largement répandues en latitude et en altitude, et communes dans les prairies sommitales jurassiennes, dépendent uniquement des conditions écoclimatiques propres au milieu prairial. Pour elles, le climat n'exerce d'action décisive qu'à des altitudes supérieures (étages subalpin et alpin).

La faune carabologique des prairies pseudoalpines comprend enfin un important *élément forestier*. Cet élément est formé d'espèces planitiaires (*Chrysocarabus auronitens* F., *Cychrus caraboïdes* L., *Molops piceus* Panz., *Abax ater* Vill., *A. ovalis* Dufts.), submontagnardes (*Cychrus attenuatus* F., *Trichotichnus lævicollis* Dufts., *Neorescius hoffmannseggi* Panz.), et montagnardes (*Haptoderus pumilio* Dej., *Steropus æthiops* Panz., *Pterostichus burmeisteri* Heer, *Pt. hagenbachi* Sturm, *Oreophilus selmanni* Dufts., *Calathus micropterus* Dufts., *Platycarabus irregularis* F.) qui, strictement localisées en forêt dans les régions inférieures, s'étendent en prairie dans l'étage montagnard supérieur. Pour ces Insectes, l'absence du couvert forestier, qui, en plaine, leur assure une humidité plus constante et des amplitudes thermiques plus faibles qu'en prairie, est compensée par l'abaissement général des températures et l'augmentation de l'humidité climatique au niveau de l'étage montagnard supérieur. Alors que leur distribution est assujettie, dans les régions inférieures, à la réalisation des conditions écoclimatiques propres à la forêt, les conditions climatiques imposées par l'augmentation d'altitude, en se substituant à ces dernières, leur permettent la colonisation de milieux asilvatiques dans l'horizon supérieur de l'étage montagnard. Le rôle des rapports climat-végétation apparaît ici très nettement.

Ces observations montrent qu'il est possible, par une analyse attentive sur le terrain du peuplement entomologique de certains secteurs favorables, d'élucider la nature du déterminisme écologique qui préside à la distribution des espèces et à la constitution des entomocénoses.

(*) Séance du 6 mars 1961.

(1) *Bull. biol. Fr. Belg.*, 63, n° 4, p. 489-537.

(2) *Bull. Soc. lin. Lyon*, 28, n° 4, p. 103-118.

(*Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences, Lille.*)

PHYSIOLOGIE. — *Signification fonctionnelle de la glande digestive (hépatopancréas) de* Nassa reticulata *L. (Mollusque prosobranche).* Note (*) de Mme **Micheline Martoja**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Existence de modifications cycliques dans les deux catégories cellulaires de l'hépatopancréas, au cours de la digestion. Démonstration de l'absorption des aliments par l'épithélium du tube digestif et de leur transport, par des amibocytes, jusqu'à l'hépatopancréas qui joue, à côté de l'élaboration d'enzymes digestives, un rôle dans le métabolisme intermédiaire.

Pour certains auteurs [(1) à (4)], la glande digestive représente le lieu de l'absorption chez les Gastéropodes; d'autres estiment que l'élaboration d'enzymes digestives est sa principale fonction, l'absorption se faisant au niveau de l'épithélium intestinal (5), (6). En réalité, ni l'une ni l'autre de ces deux conceptions n'est étayée de preuves indiscutables, d'où l'intérêt d'une reprise de cette étude. L'espèce carnivore *Nassa reticulata*, Prosobranche Sténoglosse, a été choisie en raison de sa résistance au jeûne et de sa voracité.

Outre quelques rares éléments de soutien auxquels on a parfois attribué un rôle de remplacement (7), l'épithélium glandulaire comporte deux catégories de cellules : les cellules dites à calcaire ou excrétrices, de section triangulaire et les cellules dites absorbantes ou à ferments, prismatiques et ciliées.

Dans l'intervalle des repas, le cytoplasme des cellules à calcaire se remplit d'un produit de sécrétion protidique qui devient abondant au point de déborder dans la lumière des tubules si le jeûne se prolonge; ce produit de sécrétion disparaît des cellules peu après le début du repas. Un tel cycle sécrétoire et la présence d'activités enzymatiques (phosphatases alcalines et aliestérases) indiquent la participation probable de ces éléments à l'élaboration des sucs digestifs. Cependant l'attention des auteurs s'est portée surtout sur la présence d'inclusions calciques et ferriques; leur étude au cours de la digestion montre qu'elles sont abondantes quelques heures après le repas et diminuent progressivement au cours du jeûne sans qu'il y ait rejet dans la lumière. L'hypothèse d'une fonction excrétrice devient donc douteuse, mais leur intervention dans le métabolisme minéral est certaine.

Chez les animaux normalement alimentés, les cellules ciliées sont remplies de volumineuses inclusions polyédriques, complexes, mais surtout riches en protides histochimiquement décelables. Ces inclusions commencent à régresser au bout de deux semaines de jeûne et ont totalement disparu après 50 jours, d'où un aplatissement marqué de la cellule. Dès la première heure qui suit le repas, les cellules ainsi vidées, augmentent de hauteur

par suite de l'accumulation, au pôle apical, de volumineuses « vacuoles » remplies de substances non colorables par les techniques utilisées, tandis que la lumière des tubes glandulaires reste pratiquement vide. Peu à peu, le contenu des vacuoles se disperse, puis se recondense sous la forme d'inclusions polyédriques, dont les changements d'affinité tinctoriale (acquisition puis perte de la tanophilie, acquisition progressive de l'éosinophilie et de la réactivité à l'APS) traduisent les changements de constitution chimique. Les lipides figurés sont très rares dans le cytoplasme des cellules ciliées chez les animaux ayant jeûné. L'alimentation au moyen de produits divers (muscle de Mammifère, de Poisson, de Céphalopodes; tissu adipeux et cérébral de Mammifère; jaune d'œuf; banane) détermine toujours et quelle que soit la nature de l'aliment ingéré, une forte augmentation des lipides « neutres » donnant la réaction de Lorrain-Smith, dans les cellules ciliées au cours des deux premières heures qui suivent le repas. En outre, des lipides biréfringents apparaissent dans les cellules ciliées uniquement chez les animaux alimentés avec des produits riches en phospholipides ou en stéroïdes.

L'apparition de lipides neutres, indépendamment de la nature de l'aliment ingéré, traduit certainement des phénomènes métaboliques se déroulant au sein de la cellule ciliée. Quant à la présence de lipides biréfringents au cours de la digestion, elle pourrait traduire une intervention de la glande digestive dans l'absorption, mais une étude du phénomène en fonction du temps montre qu'il n'en est rien. En effet, la lumière des tubes de la glande digestive ne renferme, à aucun stade de la digestion, des particules alimentaires identifiables en tant que telles. De plus, l'examen de l'épithélium gastrique des animaux ayant ingéré, soit du cerveau de Mammifère, soit du muscle additionné de colorants, montre que certaines régions de la paroi gastrique contiennent en petites quantités, des lipides biréfringents dans le premier cas, du colorant dans le second. Dans le tissu conjonctif périgastrique, on observe au cours de la première heure qui suit le repas une forte accumulation de cellules dont la morphologie est celle des amibocytes ([8]) et qui contiennent, selon l'aliment ingéré, des lipides biréfringents ou des colorants. Ces éléments s'accumulent ensuite dans le tissu conjonctif intertubulaire de la glande digestive, où on les rencontre à côté des macrophages riches en mélanine, si fréquents chez *Nassa reticulata.* L'apparition des lipides biréfringents débute au pôle basal des cellules ciliées. L'hypothèse du rôle absorbant de l'épithélium gastrique est corroborée par la présence, dans les régions qui prennent les colorants ingérés, d'une forte activité phosphatasique alcaline, alors que les cellules ciliées de la glande digestive en sont dépourvues.

Les données exposées ci-dessus sont conformes à la notion classique d'une élaboration des sucs digestifs par l'hépatopancréas et permettent de préciser que les cellules à calcaire y prennent une part importante. En outre, elles mettent en évidence l'intervention de cet organe, non dans

l'absorption digestive, mais dans le métabolisme intermédiaire des aliments absorbés par l'épithélium gastrique et transportés par des cellules dont les caractères morphologiques sont ceux des amibocytes.

(*) Séance du 6 mars 1961.

(1) G. Ch. Hirsch, *Zool. Jhb. All. Zool. Physiol.*, 35, 1915, p. 357.
(2) C. M. Yonge, *Biol. Rev.*, 12, 1937, p. 87.
(3) V. Fretter, *Quart. J. Micr. Sc.*, 93, 1952, p. 133.
(4) G. Owen, *Proc. Malac. Soc.*, 33, 1958, p. 103.
(5) M. Gabe, *La Cellule*, 54, 1952, p. 365.
(6) E. Guardabassi et E. Ferreri, *Arch. Zool. Ital.*, 38, 1953, p. 61.
(7) G. Thiele, *Z. Zellforsch.*, 38, 1953, p. 87.
(8) L. E. Wagge, *Inter. Rev. Cytol.*, 4, 1955, p. 31.

(Laboratoire d'Anatomie et Histologie comparées de la Sorbonne, Paris.)

PHYSIOLOGIE COMPARÉE. — *Voies d'absorption de l'urée et modifications de l'urémie chez la Carpe* (Cyprinus Carpio *L.*). Note (*) de MM. **Marcel Secondat**, **René Quillier** et **Jean-Claude Capmartin**, présentée par M. Maurice Fontaine.

L'urée dissoute dans le milieu extérieur provoque chez le Poisson une hyperurémie immédiate. La comparaison entre carpes normales, privées de tube digestif par opération, ou spécialement préparées, montre que l'urée pénètre seulement par la branchie. La lenteur du retour de l'urémie à la normale pourrait se rapporter à un stockage extra-sanguin.

Poursuivant nos recherches sur les voies d'absorption chez le Poisson des substances dissoutes dans le milieu extérieur ([1]), ([2]) nous avons immergé dans des solutions d'urée des carpes normales ou spécialement préparées. On sait que l'ammoniaque et l'urée sont les principaux déchets du métabolisme azoté chez les poissons ([3]), ([4]), ([5]) alors que la triméthylamineoxyde ne semble pas avoir la même signification ([6]). On sait aussi que les composés organiques à grosse molécule sont excrétés essentiellement par la voie urinaire ([7]), ([8]), ([9]), ([10]), ([11]) alors que l'urée et l'ammoniaque empruntent surtout la voie branchiale ([12]), ([13]) notamment chez les Téléostéens. Les travaux de Duval et Portier ([14]) sur *Scyllium canicula* baignant dans une solution d'urée, montrent que chez les Sélaciens les branchies et les téguments seraient imperméables à ce corps aussi bien dans le sens milieu extérieur → milieu intérieur que dans le sens contraire. D'après Smith et Delaunay, chez les Téléostéens, la branchie est très active dans le sens de l'excrétion, résultats confirmés par plusieurs auteurs. Nous avons pensé qu'il serait intéressant de rechercher si la branchie, chez eux, est perméable à l'urée dissoute dans le milieu environnant.

Des expériences préliminaires nous ayant permis d'estimer à 10 % environ la concentration correspondant au seuil de toxicité de l'urée pour la Carpe, nous avons adopté le protocole expérimental suivant :

Les carpes d'expérience étaient immergées pendant 1 h dans une solution d'urée à 2,5 % dans l'eau ordinaire, convenablement aérée, et d'un volume tel que le rapport volume de la solution (*l*)/Poids du poisson (kg) était supérieur à 14.

Après ce séjour, les poissons étaient placés dans des récipients dont la capacité était du même ordre de grandeur et dont l'eau se renouvelait continuellement. Dans ces conditions les phénomènes éventuels d'autointoxication du poisson par ses produits d'excrétion sont évités ([15]). La température du milieu était comprise entre 10 et 13° C. Nos prélèvements de sang veineux étaient effectués par ponctions cardiaques, le 1er avait

lieu avant l'immersion dans la solution d'urée, le 2e après le séjour de 1 h dans celle-ci, les 3e, 4e, etc. à 24 h d'intervalle après retour dans l'eau ordinaire. Le dosage de l'urée sanguine a été effectué par la méthode photocolorimétrique utilisant l'uréase et le réactif de Nessler.

Un premier lot était constitué par des poissons normaux, c'est-à-dire n'ayant été soumis à aucune préparation spéciale. Un deuxième lot de poissons opérés avait subi quatre semaines avant l'expérience une section du tube digestif pratiquée au niveau de l'œsophage entre deux ligatures préalables, ce qui rendait impossible toute pénétration de liquide par voie digestive. Dans un troisième lot, la peau des sujets était isolée de la solution d'urée par un fourreau de latex fin qui ne laissait libre que la tête, permettant ainsi le jeu normal des opercules.

Nous avons utilisé 21 carpes de 200 à 300 g, à jeun depuis 1 mois, et comprenant 7 sujets normaux, 7 opérés et 7 revêtus de latex. Les résultats mentionnés dans le tableau ci-après permettent de faire les constatations suivantes :

Urémie en milligrammes d'azote de l'urée pour 100 ml.

Carpes n°.	Initiale.	A la sortie du bain.	1er jour suivant.	2e jour suivant.	3e jour suivant.	4e jour suivant.	5e jour suivant.
			A. — *Carpes normales.*				
1.........	3,8	30,4	16,4	10,1	8	6	3,8
2.........	5	34	23,8	13,8	11,5	10,8	6,5
3.........	5	27,5	22,8	17,4	16	12,8	8
4.........	4,4	29,6	19,4	10,8	9,4	7,2	5
5.........	8	30,4	24,6	20,2	16,8	12	8,5
6.........	6,5	35	20,2	16,8	12,3	9,4	6
7.........	5,5	34	20,2	17,6	13	10,1	6,5
			B. — *Carpes opérées.*				
1.........	5,5	31,6	23,8	13,8	11	8,7	6,2
2.........	5	29,6	18,4	13,8	8,7	8	5
3.........	5,3	37,6	19	15,3	9,4	7	4,3
4.........	6	26,5	20,2	17,8	13,8	10,5	9,4
5.........	3,8	27	21,9	16,8	11,5	7,2	5,5
6.........	5	33,2	17,6	13	11,5	8	6,5
7.........	5,5	27,5	16,8	14,5	11,5	8,4	7
			C. — *Carpes revêtues de latex.*				
1.........	7,2	23,8	16	12,6	9,4	8	6
2.........	6	31,4	22,8	15,3	12,3	8,7	7,5
3.........	6,5	30,4	21	15,3	12,3	9,4	6,5
4.........	6,5	29,6	19,4	13	10,8	8,4	8
5.........	5,5	29,6	16	11,5	9,8	7,2	6
6.........	5	24,6	13,8	10,1	8,7	7,2	6,8
7.........	7	57,6	19,4	12,3	10,8	8,7	8

1° Le séjour de 1 h dans la solution d'urée provoque chez tous les sujets des trois lots une très nette élévation de l'urémie.

2° Chez tous les sujets d'expérience le taux de l'urée sanguine cesse d'augmenter après la sortie du bain, la régulation s'amorce aussitôt mais est lente.

3° La flèche d'hyperurémie à la sortie du bain et la marche de la régulation ne présentent pas de différence significative entre les trois catégories de sujets.

Ces constatations sont justifiables de l'interprétation suivante :

a. Chez toutes les carpes d'expérience l'urée est absorbée d'une façon identique, elle pénètre dans le sang par la voie branchiale. Il semble donc qu'à l'opposé de ce que l'on a constaté chez les Sélaciens, la perméabilité de la branchie à l'urée existe dans les deux sens chez les Téléostéens.

Néanmoins dans un groupe comme dans l'autre le passage par la peau paraît impossible.

Il apparaît enfin que l'urée n'emprunte pas la voie digestive.

b. Si l'on considère les taux de l'urémie à la sortie du bain et le faible volume du sang circulant chez la Carpe ([16]), les quantités totales d'urée sanguine ressortent faibles en valeur absolue et devraient donc être rapidement éliminées, étant donné la capacité d'excrétion relativement importante pour l'urée chez ce poisson ([13]), ([15]). La lenteur de la régulation constatée permet de penser à l'existence d'un stockage extra-sanguin.

(*) Séance du 6 mars 1961.

(1) M. Secondat et R. Quillier, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2514.
(2) M. Secondat et R. Quillier, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2274.
(3) H. Delaunay, *Ann. Physiol.*, 10, n° 4, 1934, p. 695-724.
(4) E. Baldwin, *Biochem. Soc. Symp.*, n° 6, Cambridge, 1951, p. 3-7.
(5) H. L. A. Tarr, *Ann. Rev. Biochem.*, 27, 1958, p. 224-244.
(6) J. D. Wood, *Canad. J. Bochem. Physiol.*, 36, 1958, p. 1237-1242.
(7) W. Denis, *J. Biol. Chem.*, 16, 1913, p. 389-393 et 54, 1922, p. 693-700.
(8) A. Grollman, *J. Biol. Chem.*, 81, n° 3, 1929, p. 267-278.
(9) F. D. White, *Contrib. Can. Biol. Fish.*, nouv. série, 6, 1931, p. 343-354.
(10) R. F. Pitts, *J. Cell. Comp. Physiol.*, 4, 1934, p. 389-395.
(11) L. Brull et E. Nizet, *J. Marine Biol. Ass.*; *Un. Ki*, 32, 1943, p. 321-328.
(12) H. Delaunay, *Soc. Biol.*, 101, 1929, p. 371-372.
(13) H. W. Smith, *J. Biol. Chem.*, 81, n° 3, 1929, p. 727-742.
(14) M. Duval, P. Portier, *Comptes rendus*, 176, 1923, p. 920.
(15) E. Pora et O. Precup, *J. Physiol.*, 50, 1958, p. 459-462.
(16) H. Dombrowski, *Biol. Zbl.*, 72, n°s 5-6, p. 311-314.

(Station d'Hydrobiologie appliquée et de Pisciculture, École Nationale Supérieure Agronomique, Toulouse.)

NEURO-HISTOLOGIE. — *Variations de la densité névroglique au cours du processus de myélinisation.* Note (*) de MM. **Jean Chevreau** et **Robert Marty**, présentée par M. Christian Champy.

Il existe, au cours du processus de myélinisation, des variations de la densité des cellules névrogliques. A un stade initial, caractérisé par une augmentation de nombre, due en grande partie à des multiplications cellulaires, succède une étape d'organisation, elle-même suivie d'une phase de régression. L'apparition et la mise en place de la myéline autour des fibres nerveuses ont lieu au cours de la phase d'organisation névroglique.

La microscopie électronique a souligné récemment les étroits rapports unissant les cellules névrogliques au processus de myélinisation. Sur le plan quantitatif, en 1935, Roback et Scherer [1] avaient décrit, sous le nom de « gliose » la prolifération névroglique contemporaine de la myélinisation. Pour notre part, au cours d'une étude de la myélinogénèse du système visuel chez l'animal, nous avons été frappés par certains aspects évolutifs de cette gliose de myélinisation. Nous les avons étudiés par des méthodes de coloration nucléaires, dont les travaux antérieurs de Kryspin-Exner [2] ont démontré la simplicité et la validité par comparaison avec les techniques classiques.

Nous avons utilisé d'autre part, pour colorer la myéline, une modification personnelle de la technique de Klüver et Barrera. Après coloration pendant 2 h à 56° dans le Luxol « fast blue » acidifié par l'acide formique et virage par le carbonate de lithine, on différencie par l'orange G, avant de contre-colorer le fond par l'érythrosine. Cette variante permet d'obtenir un meilleur contraste entre la myéline et les tissus environnants, en particulier le tissu conjonctif, tout en assurant la coloration nucléaire.

Le premier phénomène évident est une augmentation progressive de la densité des noyaux névrogliques correspondant, au moins en partie, à une multiplication cellulaire dont témoignent de nombreuses mitoses. Disposés tout d'abord de façon anarchique, ces éléments vont progressivement s'organiser en files, isolant des faisceaux de fibres nerveuses. Dans le nerf optique du Chat, par exemple, s'établit ainsi une fasciculisation névroglique complétant la septalisation conjonctive. A ce stade, le nerf optique présente, en coupe longitudinale, un aspect peigné caractéristique : faisceaux de fibres nerveuses séparés par de longues files de cellules, astrocytes et oligodendrocytes, ces derniers s'insinuant même à l'intérieur des faisceaux.

Simultanément, la myéline fait son apparition, d'abord sous la forme de grains, ensuite sous celle de filaments grêles qui s'épaississent peu à peu. Sur les coupes transversales, ces grains puis ces filaments semblent au

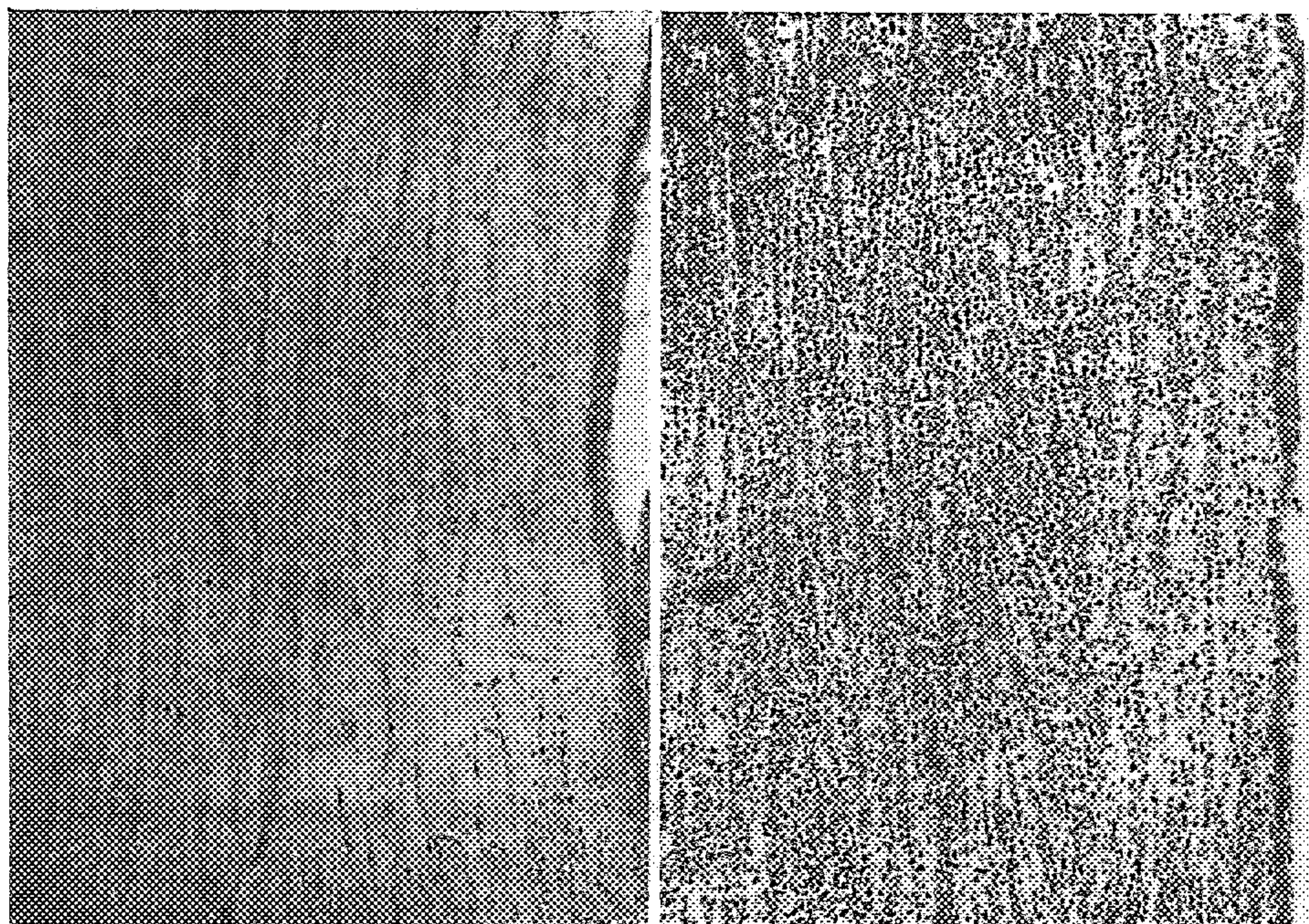


Fig. 1 et 2. — Nerf optique de Chat de 4 jours.
A cet âge, on ne note pas encore la présence de myéline (*fig.* 1, Luxol-érythrosine-orange, G × 200). En revanche, la densité des noyaux névrogliques est considérable (*fig.* 2, Nissl-thionine, G × 200).

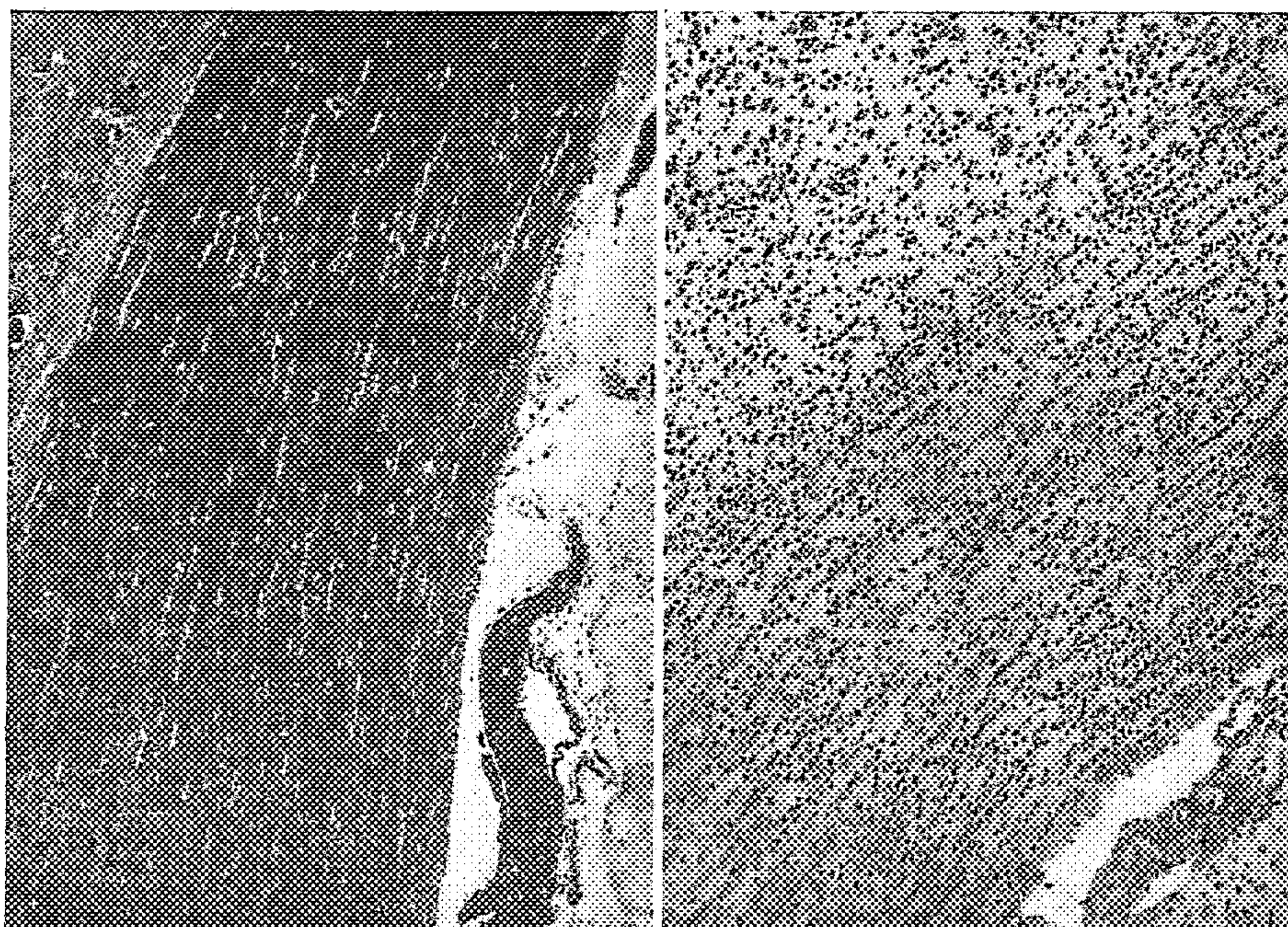


Fig. 3 et 4. — Bandelette optique de Chat de 32 jours.
Par opposition aux images précédentes, la myélinisation est ici très avancée (*fig.* 3, Luxol-érythrosine-orange, G × 200), alors que la densité névroglique a notablement diminué (*fig.* 4, Nissl-thionine, G × 200).

contact même des fibres nerveuses, sur lesquelles ils s'étalent en confluant pour constituer des anneaux incomplets, se fermant progressivement. Il n'est pas facile de situer exactement ce processus de myélinisation annulaire, tel qu'il apparaît au microscope optique, par rapport aux conceptions de la microscopie électronique; néanmoins, c'est avec les hypothèses de de Robertis et coll. ([3]), qu'il nous paraît le plus facilement conciliable.

Pendant qu'évolue la myélinisation, la densité des noyaux névrogliques diminue, lentement d'abord, puis plus rapidement une fois la myélinisation annulaire terminée. Cette régression apparente de la gliose est finalement telle qu'il n'est plus possible de distinguer, sur des préparations colorées par des méthodes non myéliniques les zones myélinisées de celles qui ne le sont pas.

Dans la bandelette optique du Chat, la gliose, amorcée déjà à la naissance, se développe en une dizaine de jours pour commencer à régresser rapidement vers le 20e jour et disparaître à la fin du premier mois. Le déroulement de ces phénomènes se poursuit dans le même ordre et sensiblement à la même allure dans l'ensemble des voies visuelles, mais avec un décalage dans le temps inhérent à la cinétique elle-même du processus de myélinisation.

(*) Séance du 6 mars 1961.

([1]) H. N. ROBACK et H. J. SCHERER, *Virchow's Arch. path. Anat.*, 294, 1935, p. 365-413.

([2]) W. KRYSPIN-EXNER, *Z. Anat. EntwGesch.*, 112, 1943, p. 389-416.

([3]) E. DE ROBERTIS, H. M. GERSCHENFELD et F. WALD, in *Structure and function of the cerebral cortex*, Amsterdam, Elsevier, 1960, p. 69-78.

(*Laboratoire de Biologie de la Clinique psychiatrique infantile
et Centre de Recherches Neurophysiologiques de l'Association Claude Bernard,
Hôpital de la Salpêtrière, Paris.*)

BIOLOGIE. — *Déclenchement expérimental de la mue chez* Lithobius forficatus *L.* (*Myriapode Chilopode*). Note (*) de M. **Robert Joly**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Chez les Myriapodes Chilopodes existe, dans la tête, une paire de glandes cérébrales en liaison nerveuse avec le protocerebron. Découvertes par Holmgren (1916) (1), elles furent interprétées comme organes endocrines par Fahlander (1938) (2) et Gabe (1952) (3).

J'ai entrepris de rechercher expérimentalement le rôle exact de ces formations chez *Lithobius forficatus* L.

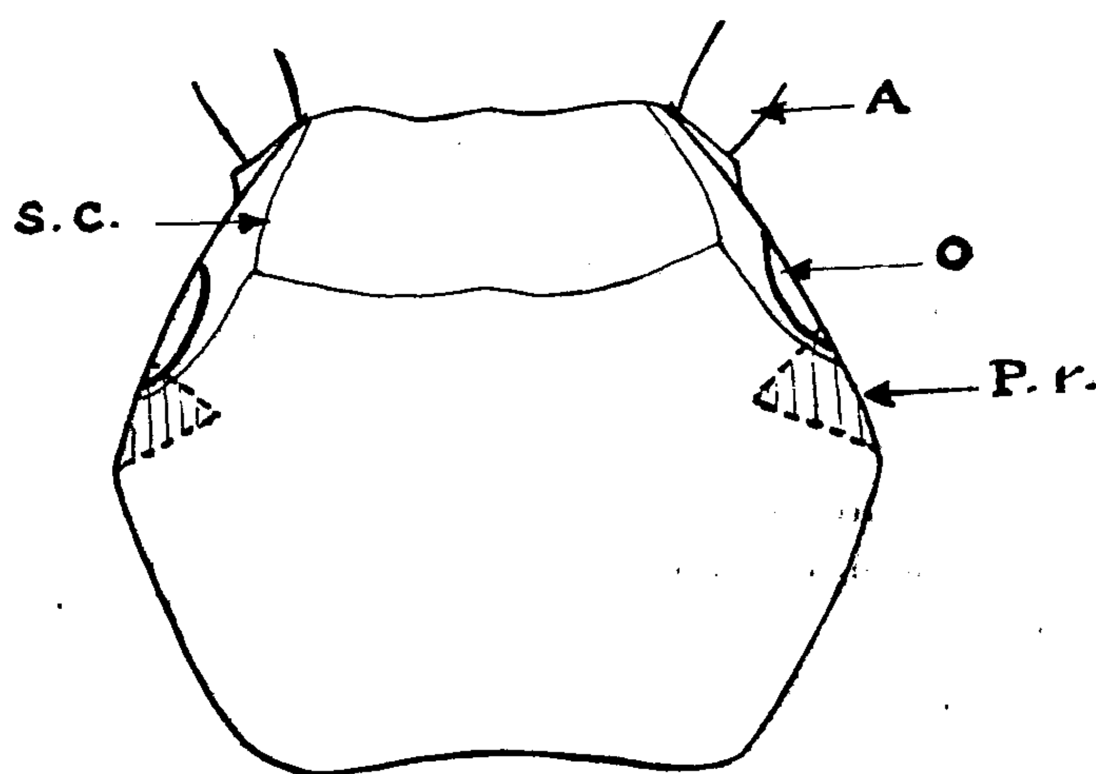
Matériel et technique. — Les individus capturés dans la région lilloise sont isolés dans des cristallisoirs clos dont le fond est recouvert d'une mince couche de terre prélevée à la station de récolte.

Seuls sont utilisés les *Lithobius* de taille moyenne (15 à 25 mm) sans distinction de sexe.

Tous sont soumis au jeûne pendant quelques jours avant l'étude expérimentale.

Dans une première série d'opérations, j'ai effectué une ablation totale de la région céphalique renfermant les glandes cérébrales.

Après anesthésie à l'éther éthylique, les individus à opérer sont placés sur un disque de verre recouvert de pâte à modeler et maintenus immobiles par des épingles à insectes. L'ablation bilatérale est réalisée sous la loupe binoculaire à l'aide de ciseaux de Wecker. Chaque territoire correspondant à l'emplacement des glandes est réséqué par deux incisions convergentes intéressant toute l'épaisseur de la tête (*figure*).



Emplacement des parties réséquées :
A, antenne; O, œil; S. c., sillons céphaliques; P. r., partie réséquée.

En plus de la glande cérébrale sont enlevés des fragments de muscles et de glandes dermiques. La plaie est obturée par une fine membrane de collodion à l'éther.

Les *Lithobius* opérés sont placés dans des cristallisoirs clos où une rondelle de papier Joseph et un tampon de coton hydrophile humides assurent un degré hygrométrique élevé (90 % environ).

Le cycle des mues des Myriapodes est encore mal connu et il m'a été impossible jusqu'à présent de situer la date de l'opération par rapport à celle de la mue précédente.

Le pourcentage de survie est compris entre 70 et 75 %. Certains animaux ont été sacrifiés en vue d'un contrôle histologique.

Des individus témoins et des « témoins opérés », ces derniers ayant subi soit une anesthésie, soit des incisions n'entraînant pas l'ablation, sont élevés dans les mêmes conditions.

Tous les *Lithobius* (opérés et témoins) sont placés 24 h après le début de l'expérimentation dans une étuve à 24-25° C, soumis au rythme nycthéméral naturel et nourris avec de petits phasmes.

Résultats. — Seules sont considérées comme valables les exuviations survenues un mois au minimum après la mise en élevage expérimental; cette précaution est nécessaire pour n'envisager chez les opérés que les mues consécutives à l'intervention.

Dans ces conditions, les résultats obtenus sont les suivants :

	Nombre total de *Lithobius*.		Nombre d'exuviations.		Pourcentage d'exuviations.
Opérés	29		20		60
« Témoins opérés »	Anesthésie simple : 7	22	1	4	18
	Incisés : 15		3		
Témoins	32		6		19

Les exuviations se produisent en général de 1 à 2 mois après le début de l'étude expérimentale.

Les exuvies de *L. forficatus* sont rarement fragmentaires; elles sont le plus souvent retrouvées entières et plissées. Chez les opérés toutefois, les cicatrices empêchent l'exuviation de la région céphalique et de ses appendices, pièces buccales en particulier. Les individus se nourrissent alors difficilement et meurent de 4 à 10 jours après la mue. Trois animaux ont cependant survécu à une première exuviation; leur évolution est actuellement à l'étude.

Conclusions. — L'ablation totale de la région des glandes cérébrales de *Lithobius forficatus* L. provoque le déclenchement de l'exuviation dans 60 % des cas. Il semble donc que ces organes exercent une influence inhibitrice sur la mue.

Des expériences sont actuellement en cours :

— pour préciser par des ablations *électives* le rôle des glandes cérébrales dans la croissance des Myriapodes Chilopodes;

— pour rechercher l'influence éventuelle de facteurs externes (degré hygrométrique, photopériode, température, alimentation).

(*) Séance du 6 mars 1961.

(1) N. HOLMGREN, *K. Sv. Vet. Akad. Handl. N. F.*, 56, 1916, p. 1.

(2) K. FAHLANDER, *Zool, Bidr. Uppsala*, 17, 1938, p. 1.

(3) M. GABE, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1430.

(*Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences, Lille.*)

BIOLOGIE. — *Caractères de la diapause dans une population de* Diparopsis watersi *Roths.* (*Lep.* Agrotidæ). Note (*) de M. **Pierre-Francis Galichet**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

La diapause revêt parfois des caractères variés à l'intérieur d'une même espèce d'Insectes; elle peut être obligatoire, facultative ou absente. Les distinctions faites sur ce phénomène permettent de séparer des races biologiques, qui, souvent, sont également des races géographiques, la diapause revêtant une grande signification écologique. Fréquemment ces races cohabitent, l'une ou l'autre prédominant en fonction des facteurs climatiques. Les croisements qui se produisent entre elles aboutissent à des populations dont le comportement devient très varié. Les exemples ne sont pas rares.

En ce qui concerne *Diparopsis watersi* Roths., Pearson (1958) [1] et Tunstall (1958) [2] ont invoqué l'existence de races de voltinisme divers pour expliquer certains points du comportement des populations.

Chez cet Insecte, la diapause prend place au stade nymphal et apparaît dans les conditions naturelles lorsque la moyenne des températures minimal au cours de l'incubation et de la vie larvaire s'abaisse au-dessous de 18° C; ce phénomène se produit pendant l'automne et l'hiver dans la région intertropicale du Nord qui constitue l'habitat de l'espèce.

Il est possible de provoquer expérimentalement cette entrée en diapause en soumettant à l'action du froid la descendance d'une femelle récoltée au mois de novembre ou décembre à l'extérieur. On évitera au contraire l'entrée en diapause en soustrayant cette même descendance à l'action du froid.

L'effet de ce facteur sur la dernière génération étant établi, les essais ultérieurs ont eu pour but d'étudier le comportement des nymphes de première génération qui, dans les conditions naturelles, apparaissent au printemps et ne sont jamais exposées à des températures inférieures à 21° C.

L'étude a été exécutée au laboratoire. Les conditions d'élevage, qu'il s'agisse de la génération de printemps ou de celle de l'hiver, sont restées les mêmes.

Les œufs et les larves sont soumis à des températures nocturnes comprises entre 13 et 18° C alternant avec des températures diurnes de 28 à 30° C.

La durée d'éclairement est de 11 à 12 h.

La nymphose s'effectue en terre.

Les lots témoins ne sont pas soumis à des températures induisant la diapause.

Les résultats sont les suivants :

Après action du froid sur la première génération, 3 nymphes sur 124 observées, sont entrées en diapause; pour la dernière génération le pour-

centage d'entrée en diapause est de 75 %. Dans les lots témoins de la première génération, 10 nymphes sur 114 entrent en diapause, mais dans la dernière génération, sur 57 nymphes observées, aucune ne subit la diapause.

On constate que le froid est sans effet sur la première génération, qui est composée pour une proportion inférieure à 10 %, d'individus à diapause obligatoire. La dernière génération serait formée de 25 % d'individus sans diapause et de 75 % d'individus à diapause facultative, induite par les basses températures.

Ces deux générations ne réagissent donc pas de la même façon. La fréquence de distribution des phénotypes change. Il est remarquable que dans une même localité une même espèce se comporte si différemment à 5 ou 6 mois d'intervalle. Mais au cours de cette période, le climat tropical chaude et humide a permis le développement de quatre à six générations et une explication plausible du phénomène pourrait être fournie par la sélection naturelle. Le cas serait à rapprocher de celui concernant *Locusta migratoria gallica* chez lequel on a pu isoler des lignées pures après six générations seulement (Le Berre) ([3]). La deuxième partie de l'année, qui est une saison sans précipitation, exerce également une sélection car elle entraîne la disparition non seulement de *Gossypium hirsutum*, unique plante hôte de l'espèce et celle du phénotype sans diapause, mais encore celle des individus incapables de demeurer un minimum de 150 à 180 jours diapause.

Les mécanismes des faits observés ne pourront être éclaircis que par une analyse génétique qui n'a pas été faite. Leur simple constatation suffit à montrer la grande hétérogénéité de la population de *Diparopsis watersi* Roths. Cette espèce serait en conséquence susceptible d'adaptation; on conçoit alors qu'elle ait suivi depuis le début du siècle l'extension très rapide du cotonnier cultivé en Afrique. Les aires de répartition du végétal et de l'Insecte se confondent en effet dans la région tropicale sèche tandis que vers le Sud, l'espèce pénètre lentement dans la zone tropicale humide.

(*) Séance du 6 mars 1961.

([1]) E. O. PEARSON, *The Insect pests of cotton in Tropical Africa*, London, 1958.
([2]) J. P. TUNSTALL, *Bull. Ent. Res.*, 49, 1958, p. 1-23.
([3]) J.-R. LE BERRE, *Bull. Biol.*, 87, p. 227.

(*I. R. C. T., Station de Tikem, République du Tchad.*)

GÉNÉTIQUE. — *Sur la sensibilité des épisomes sexuel et colicinogène d'*Escherichia coli K 12 *à la désintégration du radiophosphore.* Note de MM. **Robert Lavallé** et **François Jacob**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

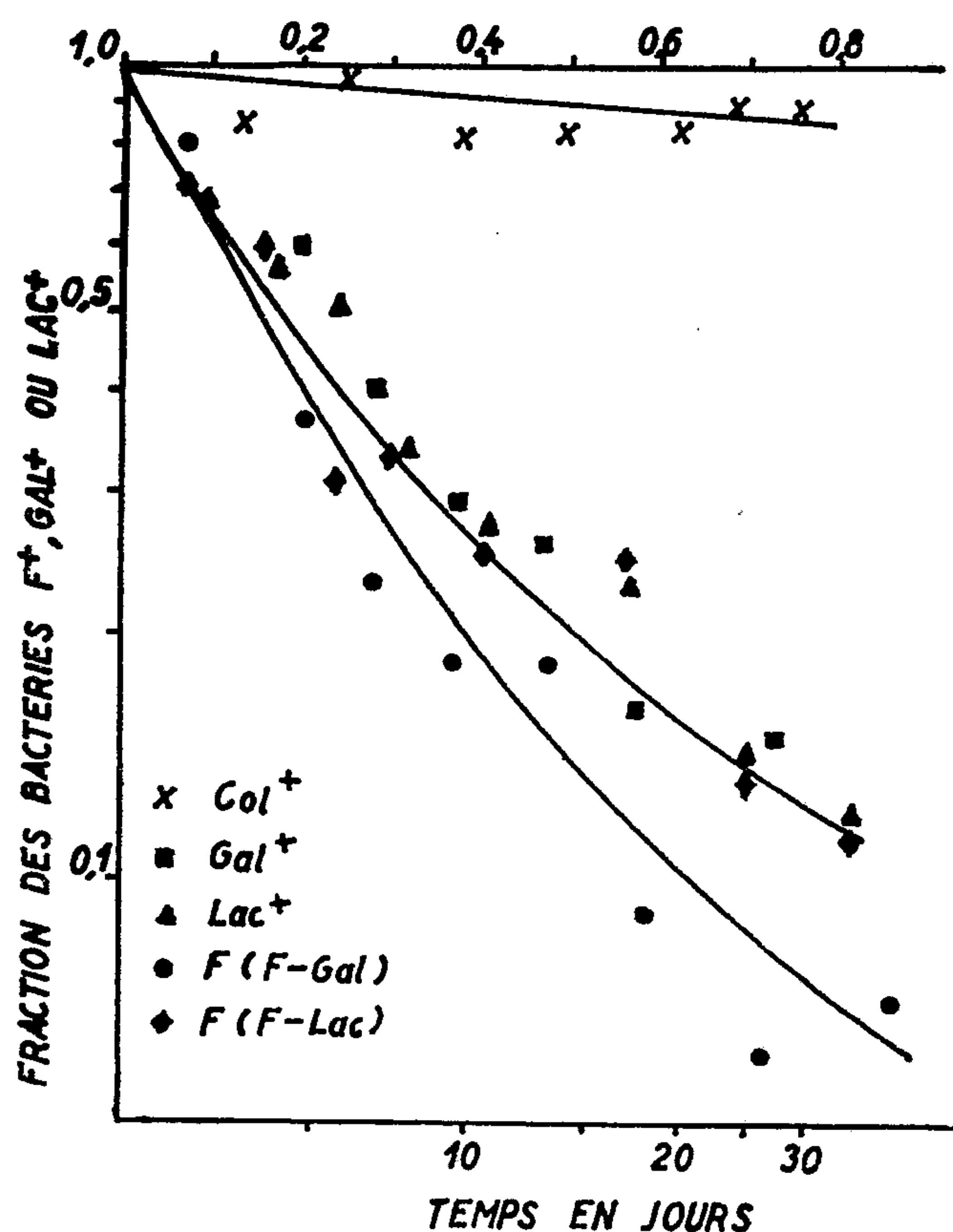
Des *Escherichia coli* K 12 F+ marqués par du radiophosphore sont croisés avec des bactéries réceptrices F− non radioactives. Le caractère F+ ainsi transféré est inactivé par la désintégration du ^{32}P, sans que la survie des bactéries réceptrices en soit affectée. Par contre, il n'y a pas ou peu d'inactivation du déterminant colicinogénique dans des expériences du même type.

Il existe chez les bactéries des éléments génétiques, les épisomes, qui, par leurs propriétés, se distinguent des constituants chromosomiques classiques ([1]). Ils peuvent être absents ou présents. Lorsqu'ils sont absents, ils peuvent être ajoutés par l'un des mécanismes de transfert génétique. Lorsqu'ils sont présents, ils existent, soit à l'état autonome dans le cytoplasme, soit à l'état intégré dans le chromosome. Sous le nom d'épisomes sont réunis des éléments de nature et d'origines fort diverses. Certains sont des éléments viraux — matériel génétique des bactériophages tempérés —, d'autres sont pathogènes mais non viraux — les déterminants colicinogènes —, d'autres enfin sont non pathogènes — le facteur F qui détermine la différentiation sexuelle chez *Escherichia coli* —. Parmi ces trois types d'épisomes, seul le matériel génétique du bactériophage est connu quant à sa nature chimique et à sa taille.

On sait que des bactéries cultivées dans un milieu contenant de fortes quantités de phosphore radioactif ^{32}P (radioactivité spécifique de l'ordre de 100 mC/mg P), sont inactivées exponentiellement en fonction de la fraction du ^{32}P désintégré et proportionnellement à la radioactivité spécifique du milieu. Il a pu être montré que ce sont les désintégrations des atomes de radiophosphore incorporés dans l'acide désoxyribonucléique (ADN) qui sont responsables de cette inactivation ([2]). Cette méthode permet d'étudier la nature des épisomes.

Le principe de l'expérience est le suivant. Les bactéries donatrices sont cultivées dans un milieu contenant une haute radioactivité spécifique de ^{32}P. Elles sont ensuite croisées, en milieu non radioactif, avec des bactéries réceptrices non radioactives, auxquelles elles transmettent leurs épisomes. Les bactéries sont gelées avant qu'il puisse y avoir eu multiplication de l'épisome. A des temps variables, on dégèle un échantillon et l'on dénombre la fraction des bactéries réceptrices contenant encore l'épisome sous forme active. Ce type d'expérience a été réalisé avec le facteur sexuel et avec le déterminant gouvernant la synthèse de la colicine K 30 ([3]).

Pour le facteur sexuel, il est commode d'utiliser un variant de F ayant incorporé un morceau de chromosome bactérien, par exemple F-Lac ou F-Gal [4]. Ces variants possèdent la propriété de s'intégrer au chromosome bactérien avec grande efficacité et de produire, par croisement avec des bactéries réceptrices F^-, un grand nombre de recombinants, ce qui facilite la détection du caractère F^+.



Des bactéries F-Lac+ T6^s Sm^s ou F-Gal+ T6^s Sm^s sont cultivées dans un milieu contenant 100 mC/mg P. Quand la croissance atteint 2 à 5.10^8 bactéries/ml, les bactéries sont centrifugées et lavées avec du milieu dépourvu de ^{32}P et contenant de la streptomycine (Sm à 100 µg/ml) pour supprimer la synthèse d'acides nucléiques. Les bactéries lavées sont agitées à 37° C avec des bactéries non radioactives F− T− L− T6^r Sm^r Lac− ou Gal− (2.10^8 F+ et 10^9 F−/ml) en bouillon additionné de Sm (100 µg/ml). Après 20 mn, 0,1 ml en sont prélevés et ajoutés à 0,1 ml KCN 0,03 M et 0,1 ml de phage T6 titrant 10^{11} phages/ml, ce qui arrête toute évolution du système. Après adsorption du phage et dilution, des échantillons sont congelés et conservés dans l'azote liquide. Après des temps variables, les échantillons sont dégelés et étalés sur gélose EMB contenant de la Sm et du lactose ou du galactose. Ceci permet de dénombrer les bactéries Lac+ ou Gal+. Pour déceler les bactéries F+, les étalements sur EMB sont répliqués sur un tapis de bactéries F− Pro− T6^r étalé sur milieu minimal. Des colonies de recombinants T+ L+ Pro+ apparaissent à l'endroit où il y avait des colonies de bactéries F+ sur EMB.

Dans le cas du déterminant colicinogène, les croisements sont effectués entre bactéries F+ T6^s Sm^s (col K 30+)/col K 30 radioactives (200 mC/mg P) et bactéries F− T6^r Sm^r/col K 30. La détection des recombinants col+ se fait par la technique de la triple souche [5].

On voit sur la figure que le facteur sexuel F est sensible à la désintégration du ^{32}P au même titre que le matériel génétique chromosomique. On peut donc en conclure qu'il contient des atomes de phosphore participant à des liaisons dont l'intégrité est essentielle à la survie de la propriété F. On peut raisonnablement en inférer qu'il s'agit d'ADN. La survie de ce caractère F se fait avec une pente à l'origine de l'ordre de — 1,5 à — 2, que l'expérience soit faite avec F-Lac ou F-Gal. La pente obtenue avec le bactériophage λ, rapportée à la même radioactivité spécifique étant de — 1 ([5]), il semble que l'épisome F-Lac ou F-Gal contienne deux fois plus d'atomes de radiophosphore que λ, soit de 4 à 5.10^5 atomes de phosphore par particule. Comme dans les expériences de transfert chromosomique, les courbes d'inactivation sont concaves ([6]). Quant aux pentes correspondant aux caractères Lac ou Gal, elles sont du même ordre de grandeur (— 1,5) que celles de F, et donc trop grandes pour correspondre à l'inactivation du gène Lac ou Gal lui-même. Ces deux derniers points sont encore à l'étude et seront discutés ultérieurement.

Pour le déterminant colicinogène, la pente d'inactivation n'est guère décelable. Cela peut signifier, ou bien qu'il ne contient pas de phosphore, ou bien, s'il en contient, ce qui est plus probable, qu'il est de taille réduite. La pente maximale que les expériences permettent d'assigner à l'inactivation de ce déterminant est inférieure à — 0,04, ce qui correspond à un maximum de 10^4 atomes de P ([7]).

([1]) F. Jacob et E. L. Wollman, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 154.
([2]) G. S. Stent et C. R. Fuerst, *Adv. Biol. Med. Phys.*, 7, 1960, p. 1.
([3]) P. Fredericq, *C. R. Soc. Biol.*, 148, 1954, p. 399.
([4]) F. Jacob et E. A. Adelberg, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 189.
([5]) G. S. Stent, C. R. Fuerst et F. Jacob, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1840.
([6]) C. R. Fuerst, F. Jacob et E. L. Wollman, cités dans F. Jacob et E. L. Wollman, *Symp. Soc. Exp. Biol.*, 12, 1958, p. 75.
([7]) Ce travail a bénéficié de l'aide de l'Institut Interuniversitaire de Sciences nucléaires de Belgique et de la National Science Foundation des États-Unis.

(*C. E. R. I. A., Bruxelles* et *Service de Génétique microbienne, Institut Pasteur, Paris.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Intervention de la biotine dans la réaction clastique du pyruvate par* Clostridium saccharobutyricum. Note de Mme **Colette Delavier-Klutchko**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Les Clostridies butyriques dégradent le pyruvate par voie clastique ([1]), ([2]). La réversibilité de cette réaction a été démontrée par Wilson, Krampitz et Werkman ([3]). Cette réaction clastique fort complexe nécessite, en plus de la phosphotransacétylase et de l'hydrogénase, deux fractions protéiques ([4]) et un grand nombre de cofacteurs : cocarboxylase, coenzyme A, phosphate, manganèse ou fer ([2]), ([5]), ([6]) et « FCL » ([7]).

Dans la présente Note nous mettons en évidence l'intervention de la biotine dans cette réaction catalysée par des extraits de *Clostridium saccharobutyricum.*

Les extraits cellulaires du *Clostridium* ont été préparés comme décrit précédemment ([7]).

L'incorporation du $^{14}CO_2$ dans le pyruvate par les extraits de ce *Clostridium* est en grande partie inhibée par incubation de cet extrait enzymatique en présence d'avidine, protéine qui complexe spécifiquement la biotine; cette inhibition est toutefois prévenue si l'on incube préalablement l'avidine avec la biotine. De plus, avec certaines préparations, un effet stimulant de la biotine seule sur la valeur de cet échange $^{14}CO_2$-pyruvate a été constaté (tableau I).

TABLEAU I.

Influence de l'avidine sur l'incorporation du $^{14}CO_2$ *dans le pyruvate par des extraits de* Clostridium saccharobutyricum.

		Activité spécifique du pyruvate retrouvé (Coups par minute/μM) (**).			
Substances ajoutées.		1.	2.	3.	4.
Avidine	0 unité	124	186	128,5	122
	1 »	34	31	-	-
Biotine	5 μg	-	-	192	-
	20 »	-	-	567	266
	30 »	97,5	145	156	-
Avidine, 1 unité + biotine, 30 μg.		120	121	-	-

Le système comporte dans un volume final de 0,5 ml : 25 μM de tampon phosphate de potassium pH 6,8; 5 μM d'ATP (***) 5 μM de $MgCl_2$; 0,5 μM de versène; 0,03 μM de coenzyme A; 4 μg de cocarboxylase; 60 μg d'ascorbate de potassium; 25 μM de pyruvate de sodium; 25 μM de bicarbonate ^{14}C de sodium [activité spécifique (coups par minute/μM) : 6 070, exp. 1 et 2; 5 020, exp. 3; 1 607, exp. 4)]; avidine, biotine comme indiqué sur le tableau; protéines d'extrait bactérien : 0,600 mg, exp. 1; 1 000 mg, exp. 2; 0,700 mg, exp. 3; 0,560 mg, exp. 4; eau q. s. p. 0,5 ml. Incubation 30 mn à 37° sous atmosphère d'azote.

(*) Avidine non purifiée correspond au maximum à 1 unité dans les conditions expérimentales; on définit l'unité d'avidine comme la quantité d'avidine pure complexant 1 μg de biotine libre ([14]).

(**) Le pyruvate, après déprotéinisation du système par l'acide trichloracétique 4 % (c. f.), est isolé sous forme de dinitrophénylhydrazone, lavé 4 fois à l'eau distillée, séché, pesé, et sa radioactivité est déterminée à l'aide d'un compteur Geiger sans fenêtre type « flow ».

(***) L'ATP s'est avéré stimuler cette réaction d'échange.

L'inhibition par l'avidine démontre que la biotine intervient comme cofacteur dans cette réaction d'échange entre le $^{14}CO_2$ et le pyruvate; sans doute se forme-t-il un complexe « $^{14}CO_2$ biotine-enzyme », semblable à celui décrit par Lynen et coll. (8) lors de la carboxylation du β-méthyl-crotonyl-CoA par *Mycobacterium*. Une action analogue de l'avidine et de la biotine concernant différentes réactions de carboxylation et transcarboxylation a été mise en évidence par divers auteurs dont Wakil et coll. (9), Swick et coll. (10), Stadtman et coll. (11), Kaziro et coll. (12) et Shuster et coll. (13).

Nous avons de plus observé l'action inhibitrice de l'avidine sur la vitesse de déshydrogénation du pyruvate, cette inhibition étant elle aussi levée par incubation préalable de l'avidine avec la biotine (tableau II). L'activité déshydrogénasique est mesurée en suivant la vitesse de réduction du néotétrazolium au spectrophotomètre « UNICAM » à 540 mμ (2).

TABLEAU II.

Influence de l'avidine sur la vitesse de réduction du néotétrazolium par des extraits de Clostridium saccharobutyricum.

	Densité optique à 540 mμ en 30 mn.		
Substances ajoutées.	1.	2.	3.
Avidine { 0 unité	259	320	305
Avidine { 1 »	155	170	140
Biotine, 30 μg	–	260	310
Avidine, 1 unité + biotine, 30 μg	–	325	220

Chaque cuve contient dans un volume final de 3 ml : 150 μM de tampon phosphate de potassium pH 6,8; 300 μg d'ascorbate de potassium; 20 μg de cocarboxylase; 500 μg de néotétrazolium; 100 μM de pyruvate de sodium; avidine, biotine comme indiqué dans le tableau; coenzyme A 0,1 μM dans exp. 1 et 2; 0,01 μM dans exp. 3; protéines d'extrait bactérien : 0,734 mg, exp. 1; 1,340 mg, exp. 2; 1,350 mg, exp. 3; eau q. s. p. 3 ml. Incubation 30 mn à 37° sous atmosphère d'azote.

Ainsi la biotine apparaît également nécessaire à la réaction de déshydrogénation. Mais il est probable que cette intervention est indirecte. On peut en effet supposer que la première étape de la dégradation du pyruvate est une réaction de décarboxylation (4), (6) : ce substrat est scindé en « acétaldéhyde-TPP » (acétaldéhyde-cocarboxylase) qui s'oxyde à travers une série de réactions en libérant finalement l'hydrogène, et en « CO_2-biotine » qui, mettant en jeu des réactions sans doute complexes (nécessitant CoA et ATP), donne le CO_2 libre. Il suffit d'inhiber cette première étape pour que toutes les réactions qui en découlent soient inhibées; ainsi s'expliquerait l'intervention de la biotine dans les réactions concernant le transport d'hydrogène. L'effet stimulant de la biotine seule sur la fixation du $^{14}CO_2$ dans le pyruvate est un fait rare car les liens de covalence unissant la biotine et l'enzyme doivent être rompus pour permettre l'intervention de la biotine libre. Il s'agit peut-être là d'un mécanisme analogue à celui mis en jeu lors de la formation du complexe « $^{14}CO_2$-biotine (libre) » isolé par Lynen et coll. à partir d'un excès de biotine, de $^{14}CO_2$, d'ATP, et de

β-méthylcrotonylcarboxylase ([8]); soit un mécanisme non enzymatique, soit un mécanisme enzymatique, l'extrait que nous utilisons n'ayant pas été purifié.

([1]) H. J. Koepsell et M. J. Johson, *J. Biol. Chem.*, 145, 1942, p. 379.
([2]) R. S. Wolfe et D. J. O'Kane, *J. Biol. Chem.*, 205, 1953, p. 755.
([3]) J. Wilson, L. O. Krampitz et C. H. Werkman, *Biochem. J.*, 42, 1948, p. 598.
([4]) R. P. Mortlock, R. C. Valentine et R. S. Wolfe, *J. Biol. Chem.*, 234, 1959, p. 1653.
([5]) B. Nisman et B. J. Mager, *Nature*, 169, 1952, p. 709.
([6]) R. S. Wolfe et D. J. O'Kane, *J. Biol. Chem.*, 215, 1955, p. 637.
([7]) C. Delavier-Klutchko, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2418.
([8]) F. Lynen, J. Knappe, E. Lorch, G. Jutting et E. Ringelmann, *Z. angew. Chem.*, 71, 1959, p. 481.
([9]) S. J. Wakil et D. M. Gibson, *Biochim. Biophys. Acta*, 41, 1960, p. 122.
([10]) R. W. Swick et H. G. Wood, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 46, 1960, p. 28.
([11]) E. R. Stadtman, P. Overath, H. Eggerer et F. Lynen, *Biochem. Biophys. Res. comm.*, 2, 1960, p. 1.
([12]) Y. Kaziro, E. Leone et S. Ochoa, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 46, 1960, p. 1319.
([13]) C. W. Shuster et F. Lynen, *Biochem. Biophys. Res. comm.*, 3, 1960, p. 350.
([14]) P. E. Eakin, E. E. Snell et R. J. Williams, *J. Biol. Chem.*, 140, 1941, p. 535.

(*Institut de Biologie physicochimique, Service de Biochimie*, B, 13, *rue Pierre Curie, Paris* 5e.)

PARASITOLOGIE. — *Évolution et valeur systématique des papilles cloacales chez les Nématodes Phasmidiens parasites de Vertébrés.* Note (*) de M. **Alain G. Chabaud** et Mme **Annie Petter**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les caractères donnés par le nombre et la disposition des papilles cloacales chez les Phasmidiens parasites peuvent donner d'importantes indications sur la phylogénie du groupe. Nous retrouvons 21 papilles et 2 phasmides à la base de tous les grands phylums et l'évolution semble facile à retracer si l'on admet un ancêtre proche du type *Cephaloboïdes* pour les *Ascaridida* et un ancêtre avec une condensation en un complexe 7-10 pour les *Spirurida*.

Tous les auteurs, qui étudient les Phasmidiens parasites, admettent qu'ils dérivent d'ancêtres proches des Rhabditides libres actuels. Quel que soit le phylum envisagé, la morphologie et la biologie s'éloignent d'autant plus du type *Rhabditis* que l'espèce considérée est plus évoluée. De nombreux organes et de nombreux caractères biologiques ont été analysés à ce point de vue, et la concordance des résultats obtenus donne une grande solidité à la taxonomie du groupe.

Le système papillaire péricloacal a depuis longtemps une importance considérable pour les diagnoses spécifiques, mais une analyse de l'évolution générale du système n'a pas encore été tentée, sauf récemment par Osche ([1]) qui a établi très fortement l'homologie qui existe entre les côtes bursales des *Strongylina* et les papilles cloacales des *Rhabditis* libres. Chez les *Ascaridida* et les *Spirurida*, l'analyse est plus difficile, car certaines papilles sont souvent très difficiles à voir et la plupart des documents anciens sont faux. Cependant, si nous ne nous adressons qu'aux publications modernes des auteurs les plus exercés, il apparaît immédiatement que le nombre ancestral des papilles (21 + 2 phasmides), est un élément fondamental des Phasmidiens parasites. Ce nombre se retrouve à la base de tous les phylums et se conserve, parfois extrêmement stable, à l'intérieur de certaines lignées. Dans d'autres lignées, au contraire, il subit des modifications importantes dans les genres les plus évolués. Il devient donc possible de chercher à établir l'homologie de chaque papille.

Le type ancestral et l'évolution du système nous paraissent différents chez les *Ascaridida* et chez les *Spirurida*.

1. Chez les *Ascaridida*, nous trouvons, trois, deux ou plus rarement une paire de papilles nettement déportées vers les axes dorso-latéraux et ce phénomène s'observe avec une constance si grande qu'il est nécessaire de rechercher son origine dans un caractère ancestral. Un second élément, qui paraît avoir une valeur générale, est le phénomène du raccourcissement caudal prédominant sur l'axe médian et non sur les axes latéraux.

Il faut donc s'attendre à une migration des papilles postcloacales ventrales vers l'extrémité antérieure et à un déplacement relatif des papilles postcloacales latérales vers la pointe caudale, d'autant plus accentuée que la forme est plus évoluée.

Il existe précisément, parmi les *Rhabditis* libres, un groupe qui peut rendre compte à la fois de ces deux phénomènes. Il s'agit du sous-genre *Cephaloboides* Rahm 1928 (*sensu* Dougherty, 1955), c'est-à-dire du sous-genre *Choriorhabditis* groupe *curvicaudata* de Osche 1952, où la disposition des papilles bursales est d'un type assez caractéristique et constant. Les paires, 1, 4, 8 sont nettement dorsolatérales, alors que les autres sont ventrolatérales. Si l'on veut bien admettre l'hypothèse d'un ancêtre proche de ce type pour les *Ascaridida*, on peut rendre compte à la fois du nombre et de la disposition des papilles chez les formes primitives, et du déplacement relatif des papilles ventro-latérales et dorso-latérales chez les formes les plus évoluées.

En négligeant la multiplication des papilles précloacales qui s'observe chez certains *Cosmocercoïdes* (*Oxysomatium*) et chez presque tous les *Ascaridoidea*, le type archaïque avec 21 papilles se retrouve intact à la base de chaque superfamille. Les paires 1 et surtout 4 et 8 restent dorsales, mais se déplacent vers l'extrémité postérieure par rapport aux paires ventrales.

En dehors de quelques petits groupes hyperspécialisés, des superfamilles entières s'éloignent finalement peu du type primitif (*Cosmocercoidea*, *Seuratoides*, *Ascaridoidea*, *Subuluroides*). Chez les *Heterakoidea*, certains *Spinicauda* répondent avec une exactitude parfaite au type ancestral, et l'organisation de genres plus évolués paraît pouvoir s'en déduire sans difficulté si l'on admet une migration secondaire de la paire n° 6. Les *Oxyuroidea* constituent le seul groupe où l'on ne retrouve pas aisément l'organisation primitive. Il faut remonter à une famille parasite de Myriapodes, les *Rhigonematidæ* pour observer, une disposition papillaire correspondant approximativement à un type archaïque.

2. Chez les *Spirurida* (à l'exception des *Cucullanidæ*), nous ne retrouvons plus de papilles dorsales. Il semble donc qu'il faille admettre un ancêtre différent du groupe *Cephaloboides*, ou bien une origine à partir d'une forme plus spécialisée n'ayant plus les papilles 1, 4, 8 dorsales. La disposition que nous croyons la plus primitive peut être considérée comme presque constante dans les grandes familles des *Spiruridæ* et des *Hedruridæ*. Elle comporte quatre paires préanales longuement pédonculées, et un groupe terminal de quatre petites paires de papilles et d'une paire de phasmides (Soit encore une fois, 21 papilles et 2 phasmides avec, comme seule particularité, une forte condensation du complexe 7-10 + phasmides.)

L'évolution paraît comparable quel que soit le groupe envisagé et semble comprendre successivement : *a.* une migration en avant des huit petites

papilles terminales, qui rejoignent les deux paires postcloacales pédonculées; *b.* une multiplication des papilles précloacales; *c.* une migration vers le cloaque des papilles avoisinantes (comme s'il y avait une invagination cuticulaire intracloacale); *d.* une disparition plus ou moins totale des papilles, les paires subsistantes formant un cercle régulier autour du cloaque.

Il y a lieu de remarquer, d'une part que la famille des *Cucullanidæ* a les paires 4 et 8 dorsales (ce qui semble confirmer ses affinités avec les *Ascaridida*) et, d'autre part, que la famille des *Thelaziidæ* n'a pas un système papillaire particulièrement primitif (ce qui semble un nouvel argument pour estimer que ce ne sont pas des Nématodes primitifs, proches des Nématodes libres, mais plutôt, des Nématodes archaïques et anciennement évolués).

(*) Séance du 6 mars 1961.

(1) G. Osche, *Z. Morph. u. Okol. Tiere*, 46, 1958, p. 571.

(*Laboratoire d'Helminthologie du Muséum national d'Histoire naturelle, rue Cuvier, Paris, 5e.*)

MICROBIOLOGIE DES SOLS. — *Sur la dégradation des bases puriques et pyrimidiques dans le sol : dégradation aérobie de l'acide urique.* Note de M. **Gilbert Durand**, présentée par M. Raoul Combes.

Au cours du processus d'ammonification, l'acide urique est d'abord dégradé en allantoïne, puis en acide allantoïque et en urée. Parmi les enzymes responsables de cette dégradation, l'uricase est présente dans le sol, alors que l'allantoïnase et l'allantoïcase n'y sont décelables qu'après avoir induit leur formation par des substrats appropriés (acide urique ou uréides glyoxyliques).

On a montré la présence dans le sol d'un certain nombre d'enzymes du métabolisme azoté : uréase (1), (2), protéase (3), asparaginase (4), (5). L'activité phosphatasique a été également déterminée en utilisant les acides nucléiques comme substrat (6), (7), mais le devenir de l'azote d'origine nucléique n'a suscité jusqu'ici que peu de recherches (8). L'étude rapportée ici, qui prend place dans un travail d'ensemble sur le catabolisme des bases puriques et pyrimidiques dans le sol, sera limitée à la mise en évidence de la dégradation microbienne de l'acide urique et des enzymes qui interviennent dans le processus.

La mise en évidence de l'uricolyse repose sur la réalisation des essais ci-après effectués à partir d'une terre de jachère, à pH 7,3 et pendant 24 h d'incubation à la température de 30°.

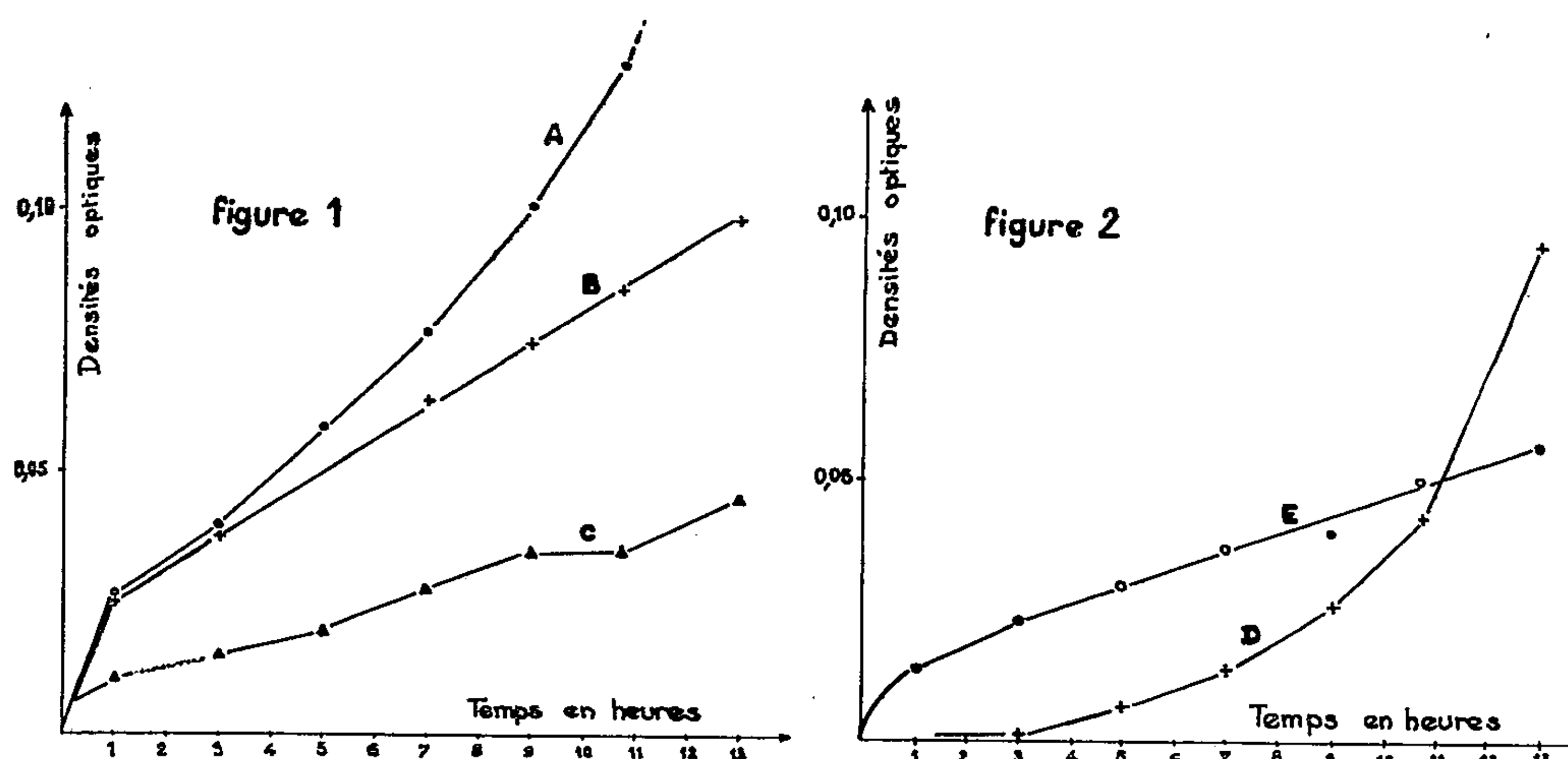
	E_1.	E_2.	T.
Terre fraîche équivalant à 2 g de terre sèche (g)	(*p*)	(*p*)	-
Terre stérilisée (g)	-	-	(*p*)
Solution 0,002 M d'urate de sodium de pH 7,3 (ml)	10	10	10
Solution minérale de pH 7,3 (*) (ml)	10	10	10
Toluène (ml)	-	0,5	0,5

(*) Cette solution contient par litre : KH_2PO_4, 6,81 g; NaOH N, 37,4 ml; $MgSO_4$, $7H_2O$, 0,12 g; NaCl, 0,12 g; $Fe_2(SO_4)_3$, 0,001 g; $MnSO_4$, H_2O, 0,001 g.

Dans les essais E_1, le développement de la flore microbienne s'accompagne d'une destruction totale de l'acide urique; il y a formation d'ammoniaque mais il n'est pas possible de mettre en évidence les termes intermédiaires du processus de dégradation.

Dans les essais E_2, où le toluène empêche la croissance bactérienne, 40 % de la trioxypurine disparaissent et de l'allantoïne s'accumule laissant supposer la présence de l'uricase. L'introduction au temps zéro, dans E_2, d'un inhibiteur de l'enzyme, le cyanure de potassium, permet de confirmer cette hypothèse. Dans ces conditions, la disparition est sensiblement identique à celle obtenue avec la terre stérilisée des essais T : en effet, elle n'intéresse que 10 % du substrat et ni l'allantoïne, ni l'ammoniaque ne sont décelables.

Avec la terre considérée, cette disparition de nature physico-chimique n'est due ni à un phénomène de précipitation, ni à une adsorption par les colloïdes argileux; elle est vraisemblablement liée à la présence de matière organique, puisque des séjours de plus en plus longs de la terre au four Pasteur provoquent une diminution de la quantité d'acide urique disparue, diminution correspondant à une augmentation de la quantité de matière organique détruite.



L'étude de la dégradation de l'acide urique en fonction de temps, effectuée selon le protocole ci-après, amène aux résultats traduits graphiquement par les courbes A, B, C (*fig.* 1) et D, E (*fig.* 2).

	E_1.	E_2.	E_3.	T_1.	T_2.	T_3.
Terre fraiche (*) (g)	2	2	2	2	2	2
Urate de Na 0,002 M (ml)	20	20	20	–	–	–
Tampon de pH 7,3 (ml).............	–	–	–	20	20	20
Solution minérale (ml)..............	20	20	19	20	20	19
Solution KCN à 1 % (ml)............	–	–	1	–	–	1
Toluène (ml)......................	–	0,5	0,5	–	0,5	0,5

(*) Voir protocole précédent.

Les courbes A, B et C représentent respectivement : le phénomène global ($E_1 - T_1$), la disparition d'origine non microbienne ($E_2 - T_2$), celle due aux réactions d'ordre physicochimique ($E_3 - T_3$). Par différence des ordonnées des points figurés sur les courbes A et B d'une part, B et C d'autre part, on obtient les courbes D (dégradation microbienne seule) et E (dégradation enzymatique seule).

La dégradation microbienne commence après un temps de latence très bref; ceci, comparé à l'absence de période d'induction de la réaction enzymatique, permet de penser que l'activité uricasique est due, au moins en partie, aux micro-organismes présents dans le sol.

L'accumulation d'allantoïne, quand la terre est traitée par le toluène, montre que l'allantoïnase n'existe initialement ni dans le sol, ni dans les micro-organismes responsables de la destruction de la trioxypurine. Si l'on admet que cette enzyme intervient dans le processus normal de dégradation de l'acide urique, il faut penser à une synthèse induite du catalyseur. L'expérience qui suit en apporte la preuve. On ajoute une solution d'allantoïne de pH 7,3 à de la terre et on l'abandonne à 30° jusqu'à disparition totale de l'uréide. A ce moment, on introduit, dans le milieu, du toluène et une nouvelle quantité d'allantoïne. Après 24 h à 38°, une partie de l'uréide est dégradée et il apparaît de l'acide allantoïque et de l'acide glyoxylique. Par contre, un essai témoin où le toluène a été ajouté dès le début ne permet pas de constater une dégradation de l'uréide. Les micro-organismes du sol sont donc capables d'effectuer la synthèse de l'allantoïnase, synthèse encore réalisée si l'on remplace l'allantoïne par l'acide urique. Ils effectuent de même celle de l'allantoïcase à partir d'acide allantoïque, d'allantoïne ou d'acide urique.

En résumé, dans nos conditions expérimentales, les produits intermédiaires du catabolisme aérobie de l'acide urique dans le sol sont représentés par l'allantoïne, l'acide allantoïque, l'acide glyoxylique et l'urée. L'uricase est présente dans le sol; par contre, l'allantoïnase et l'allantoïcase ne sont pas décelables dans la terre étudiée, mais leur biosynthèse est induite en provoquant la prolifération microbienne aux dépens de l'acide urique ou des uréides glyoxyliques.

(1) J. P. CONRAD, *Soil Sc.*, 49, 1940, p. 253.
(2) E. HOFMANN et W. SCHMIDT, *Biochem. Z.*, 324, 1953, p. 125.
(3) E. HOFMANN et J. NIGGEMANN, *Biochem. Z.*, 324, 1953, p. 308.
(4) J. DROBNIK, *Ceskoslov. Mikrobiol.*, 1, 1956, p. 47.
(5) M. MOURARET, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2809.
(6) H. T. ROGERS, *Soil Sc.*, 54, 1942, p. 439.
(7) P. E. NILSSON, *Kungl. Lantbruks. Ann.*, 23, 1957, p. 175.
(8) *Handbuch der Pflanzenphysiol.*, J. Springer, 8, 1958, p. 179.

(*Laboratoire de Physiologie végétale, B. M. P. V., Faculté des Sciences, Toulouse.*)

IMMUNOLOGIE. — *Recherches préliminaires sur l'obtention d'anticorps du virus de la fièvre aphteuse dans le lait de vache, après injection de virus dans le canal du trayon (immunisation diathélique).* Note de MM. **J. André Thomas** et **Jean Leclerc**, présentée par M. Jacques Trefouël.

Introduction. — La supposition que des anticorps spécifiques passent dans le lait de vaches guéries de fièvre aphteuse ou hyperimmunisées contre cette maladie ([1]), a été infirmée ([2]) : en effet, le lait de ces animaux ne protège pas le Cobaye contre la généralisation aphteuse. Or, il a été récemment montré que la pénétration d'un antigène bactérien dans la mamelle, par la voie du canal du trayon est rapidement suivie de la production d'anticorps spécifiques, ceux-ci étant élaborés par la glande mammaire. Ce phénomène a été désigné, en 1957, sous le nom d'*immunité diathélique* ([3]).

Nous avons cherché, pendant l'année 1960, à provoquer une *immunité diathélique antivirale*, à savoir la production d'anticorps du virus de la fièvre aphteuse dans le lait de vache. La présente Note concerne nos recherches préliminaires, portant sur 130 cobayes et 25 bovins.

Problèmes. — Contrairement à certaines assertions ([4]), nous avons vérifié que, chez la Vache non immunisée, l'injection de virus aphteux virulent dans le canal du trayon entraîne une fièvre aphteuse généralisée. Nous avons aussi vérifié que le lait de vache guérie depuis 17 jours d'une fièvre aphteuse *causée par injection virulente dans le canal du trayon*, fournit un lactosérum qui n'exerce pas d'action protectrice contre l'infection aphteuse chez la Vache. Il convenait donc de mettre au point une méthode d'immunisation par la voie intramammaire, en utilisant un virus totalement inactivé mais conservant son pouvoir antigénique; de plus, le mode d'inactivation devait lui-même éliminer le risque de mammite réactionnelle; or, les substances chimiques couramment utilisées pour l'inactivation des antigènes virulents persistent dans le mélange et sont irritantes pour le tissu mammaire.

Principes techniques. — Pour cette inactivation, nous avons eu recours à un agent alkylant *volatil* : l'oxyde d'éthylène, dont on connaît l'action stérilisante et dont on sait qu'il réagit avec les bases puriques et pyrimidiques des acides nucléiques ([5]). Une suspension de virus provenant d'aphtes de bovins (souche O_2 très virulente) est traitée à froid par 0,5 % d'oxyde d'éthylène liquide. Après inactivation du virus, ce corps est chassé de la suspension par barbotage d'azote stérile, précaution essentielle pour éviter la sclérose mammaire. La suspension inactivée est injectée dans chaque quartier par le canal du trayon, à l'aide d'une sonde trayeuse. L'injection (par exemple 20 ml à 1/20 par trayon) est effectuée aussitôt après la traite du soir : le rythme des traites n'est pas modifié; la production de lait, lorsqu'elle diminue, redevient normale en trois ou

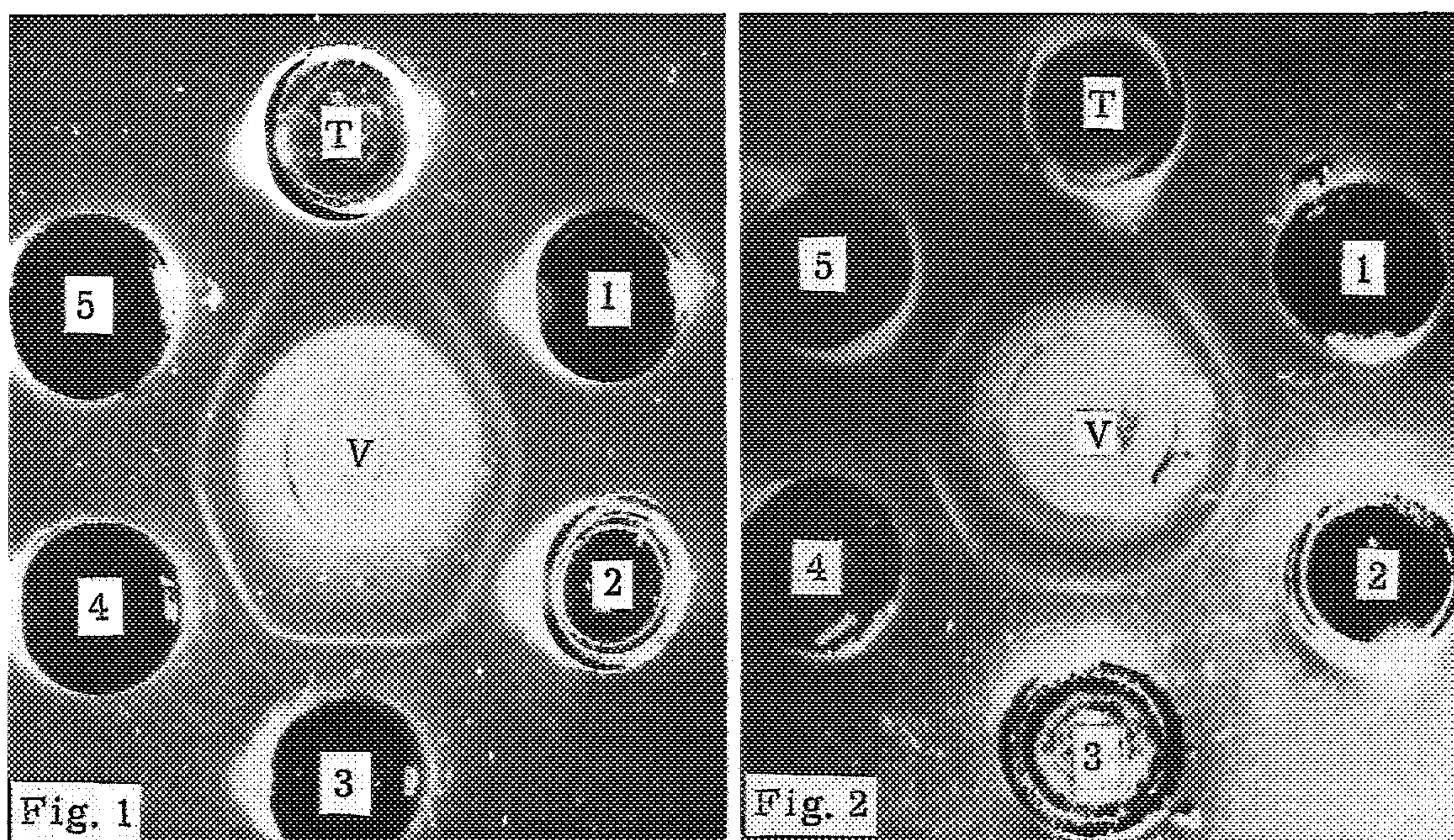


Fig. 1 et 2. — Réaction de précipitation en gélose des anticorps du lactosérum immun et du virus aphteux correspondant.

V, virus O_2 à 1/10; T, lactosérum non immun, 1, 2, 3, 4, 5; lactosérum antivirus O_2, respectivement de 24, 36 et 48 (mélange), 72, 84, 96 h après la 5e inoculation intramammaire d'antigène.

Absence de ligne de précipitation entre le lactosérum non immun et le virus; inversement, ligne de précipitation caractéristique entre le virus et les divers échantillons de sérum immun.

On distingue (*fig.* 2) deux lignes de précipitation caractérisant les deux composants du virus ([6]) : composant 20 mμ (ligne incurvée interne) et composant 7 mμ (ligne anguleuse externe).

TABLEAU I.

Inoculation de virus O_2 dans le coussinet plantaire gauche (0,5 ml à 10^{-2}, soit 5.10^4 DI 50). Injection simultanée de 4 ml de lactosérum sous la peau. Dans cette expérience, le lait fournissant le lactosérum immun est prélevé aux délais indiqués, après la 5e injection intramammaire de virus. Notation des lésions aphteuses : + aphte plantaire, gauche puis droit; A, aphte palmaire, gauche puis droit; B, aphtes buccaux; O, aucune lésion.

Lactosérum injection sous-cutanée.	Nombre de cobayes inoculés.	aphte primaire.	généralisation aphteuse.
—	6	6	6 (+ + AAO)
Non immun	9	9	9 (+ + AAO)
Immun (24 h)	6	5	0
» (36-48 h)	6	6	1 (+ + OOO)
» (72 h)	6	5	0
» (84 h)	6	5	1 (+ OOOB)
» (96 h)	6	5	1 (+ + OOO)

TABLEAU II.

Cobayes de 500 g environ. Inoculation de virus O_2 dans le coussinet plantaire gauche (0,5 ml à 10^{-3}, soit 5.10^3 DI 50). Même notation des lésions que dans le tableau I.

Lactosérum immun (84 h) injection sous-cutanée.	Nombre de cobayes inoculés.	aphte primaire.	généralisation aphteuse.
—	4	4	4 (+ + AAO)
1 cm³	4	4	2 (+ + AAO)
2 »	4	3	1 (+ + OOO)
3 »	4	3	1 (+ + OOO)
4 »	5	4	0

quatre jours. Après deux injections de virus inactivé, pratiquées à une semaine d'intervalle, des injections identiques de virus virulent ne provoquent pas de maladie : *le lait recueilli à la traite suivante n'est pas virulent pour le Cobaye*. Les vaches préparées par voie intramammaire (deux injections inactivées puis deux virulentes) développent une immunité générale antiaphteuse qui leur permet de résister sans lésion à l'inoculation dans la muqueuse linguale de 10^6 DI 50 du même virus. *Ainsi, l'hyperimmunisation de la mamelle permet de conférer l'immunité générale*. A partir du lait produit par les animaux traités, nous préparons par précipitation acétique de la caséine un lactosérum dans lequel nous recherchons la présence des anticorps spécifiques, pendant les jours qui suivent les injections intramammaires.

Résultats. — 1° *Délais*. — Nous constatons que le délai entre l'injection intramammaire d'antigène et le prélèvement du lait a une signification importante : les anticorps du virus aphteux apparaissent précocement dans le lait (dès la 24e heure), chez l'animal ayant déjà subi une série d'injections. Ils diminuent sensiblement après 6 jours. C'est ainsi que des prélèvements effectués les 17e, 13e, 11e, 8e et 7e jours fournissent respectivement des lactosérums inactifs ou peu actifs. De plus, une de nos vaches laitières n'a pas produit, dans les délais requis, de lactosérum immun. Par contre, les lactosérums provenant de prélèvements étagés entre le 1er et le 4e jour permettent de caractériser des anticorps spécifiques *in vitro* et chez l'animal. La synthèse de ces anticorps est entretenue par recharge antigénique.

2° *Précipitines*. — La réaction de précipitation du complexe virus-anticorps spécifiques du lactosérum apparaît avec netteté par le test en gélose (*fig*. 1 et 2).

3° *Cobaye*. — Les anticorps spécifiques du lactosérum, celui-ci étant prélevé dans les délais convenables et injecté à dose suffisante, protègent le Cobaye contre la généralisation aphteuse (tableaux I et II).

4° *Bovin*. — Nous avons fait des essais de séroprotection chez le Bovin, en infectant les animaux soit par inoculation, soit par contage.

A. *Inoculation*. — Les animaux sont inoculés de virus O_2 (10^4 DI 50 dans la muqueuse linguale en deux points). Trois témoins ne reçoivent pas de lactosérum et font une fièvre aphteuse grave avec généralisation aux quatre pieds. Quatre génisses de 200 à 250 kg ayant reçu sous la peau 1 l de lactosérum immun (de 36 à 96 h) présentent avec retard des aphtes aux points d'inoculation; les aphtes secondaires buccaux sont tardifs et discrets (deux petits aphtes dans trois cas) ou même absents (un cas); chez aucun de ces animaux il n'apparaît de lésions podales.

B. *Contagion*. — Les bovins soumis à la contagion restent en étable côte à côte avec des témoins aphteux pendant toute l'évolution de la maladie de ceux-ci. Dans ces conditions de contagion sévère, une injection

de lactosérum immun à la dose indiquée ci-dessus confère une protection appréciable : deux génisses ne font qu'une lésion linguale unique, petite et tardive, sans généralisation aphteuse; leur état général reste inchangé. Dans un cas, nous avons constaté que même du lactosérum du 8e jour protégeait contre la généralisation aphteuse après contage.

Le lactosérum, qu'on peut obtenir abondamment, semble donc être une source d'anticorps : ceux-ci devraient pouvoir être concentrés. Cependant, de ces premiers résultats, nous ne tirons pas encore de conclusion d'ordre pratique. Toutefois, des essais sur lesquels nous reviendrons, montrent que notre procédé d'inactivation du virus de la fièvre aphteuse par l'oxyde d'éthylène paraît aussi convenir à la préparation d'un vaccin.

(1) PIÉROT, *Rev. Path. comp.*, 38, 1938, p. 226; *voir* aussi : VIEILLY d'après J. VERGE (4).

(2) SARACENO, *Clinica Vet.*, 62, 1939, p. 278.

(3) B. CAMPBELL, M. SARWAR et W. E. PETERSEN, *Science*, 125, 1957, p. 932; *voir* aussi : B. CAMPBELL et W. E. PETERSEN, *Die Umschau*, 14, 1958, p. 435; *voir* aussi : B. SEKLA et E. HOLECKOVA, *Nature*, 185, 1960, p. 618.

(4) VAERST, *Thèse Vét.*, Hanovre, 1935, d'après J. VERGE, p. 311, *in* C. LEVADITI, P. LÉPINE et J. VERGE, *Les ultravirus des maladies animales*, Maloine, 1943.

(5) J. ANDRÉ THOMAS, G. DEYSSON et J. COZETTE, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2797; *voir* aussi : J. ANDRÉ THOMAS, *Bull. Acad. Med.*, 144, 1960, p. 835.

(6) F. BROWN et J. CRICK, *Virology*, 5, 1958, p. 133.

(*Laboratoire de Recherches sur les Virus, Ile d'Aix, Ministère de l'Agriculture* et *Laboratoire de Biologie cellulaire, Sorbonne et Institut Pasteur.*)

CANCÉROLOGIE. — *Inhibition du développement du virus du sarcome de Rous par le 5-fluorouracile, en culture de tissus.* Note (*) de Mme **Alice Goldé** et M. **Philippe Vigier**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Le développement du virus du sarcome de Rous est inhibé par le 5-fluorouracile ajouté pendant la phase d'éclipse qui suit l'infection ces cellules cultivées *in vitro*. Étant donné que l'addition de la 5-fluorodésoxyuridine, dans les mêmes conditions, ne produit aucune inhibition, on en déduit que l'information nécessaire à la reproduction du virus est contenu daus un acide ribonucléique dont la synthèse débute durant la phase d'éclipse.

Le 5-fluorouracile (5-FU) s'incorpore dans l'acide ribonucléique (RNA) des cellules animales ([1]), des bactéries ([2]) et du virus de la mosaïque du tabac ([3]), où il se substitue à l'uracile. Récemment, Sanders ([4]) a constaté que ce dérivé, ajouté dans le milieu de culture pendant la phase d'éclipse du virus de l'encéphalomyocardite murine (EMC), inhibe dans des proportions identiques le développement du virus et la synthèse du RNA infectieux. Il en conclut que l'information du virus est contenue dans le RNA synthétisé durant l'éclipse, et que ce RNA est non infectieux quand le 5-FU s'y substitue à l'uracile.

Bien qu'on n'ait pu isoler, jusqu'à présent, aucun acide nucléique infectieux du virus ou des cellules infectées par le virus de Rous ([5]), ([6]), certaines observations suggèrent que l'acide nucléique de ce virus, comme celui du virus de l'EMC, est un RNA ([7]), ([8]). C'est pourquoi nous avons étudié l'effet du 5-FU sur son développement dans les cellules infectées *in vitro*. Des expériences témoins ont été effectuées avec la 5-fluorodésoxyuridine, qui bloque la synthèse de l'acide désoxyribonucléique (DNA) ([9]), ([10]) et inhibe le développement des virus dont l'information est contenue dans un DNA ([11]).

Des fibroblastes d'embryon de poulet sont cultivés pendant 3 jours et repiqués en couche monocellulaire dans un milieu composé de 70 % de milieu synthétique 199 ([12]), 20 % de sérum de veau et 10 % d'extrait embryonnaire de veau. Les récipients de culture sont des boîtes de Petri de 6 cm de diamètre. Le pH du milieu est maintenu à 7,2 par une atmosphère à 5 % de CO_2 et la température est de 37°. 24 h après repiquage, les cultures sont mises en contact avec une dose de virus suffisante pour infecter toutes les cellules sensibles.

L'infection est suivie d'une phase d'éclipse d'environ 14 h, après laquelle le titre du virus reproduit, libéré dans le milieu, augmente jusqu'au 4e jour (le virus lié aux cellules est en quantité négligeable).

1. *Action de doses croissantes de 5-FU ajoutées au moment de l'infection.* — On utilise des concentrations de 5-FU de 1 μg à 50 μg par millilitre de milieu. Les cellules, infectées et non infectées, sont trypsinisées et comptées et le virus libre est titré 24, 48 et 72 h après l'infection.

On voit d'après la figure 1, que le 5-FU inhibe la multiplication des cellules (courbe de 48 h) et détruit partiellement la population cellulaire quand le temps de contact est prolongé (courbe de 72 h). Ces deux actions sont plus accentuées, aux faibles doses, avec les cellules infectées qu'avec les cellules non infectées. La figure 2 montre que la production de virus par un même nombre de cellules est d'autant plus faible que la concentration du 5-FU est plus élevée.

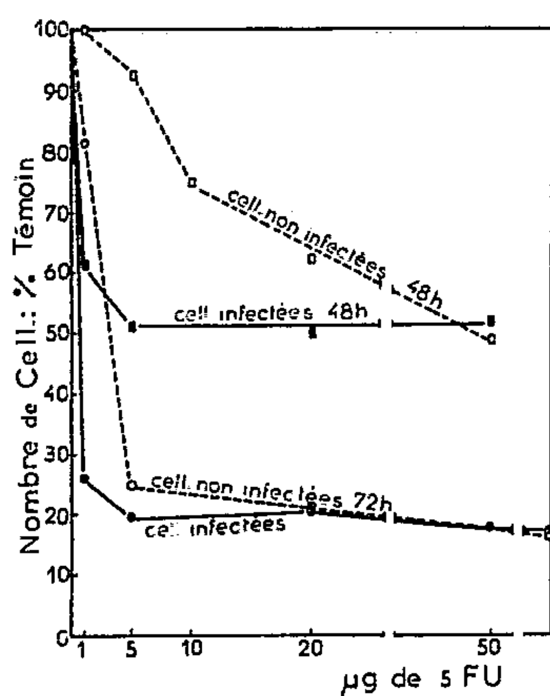


Fig. 1.

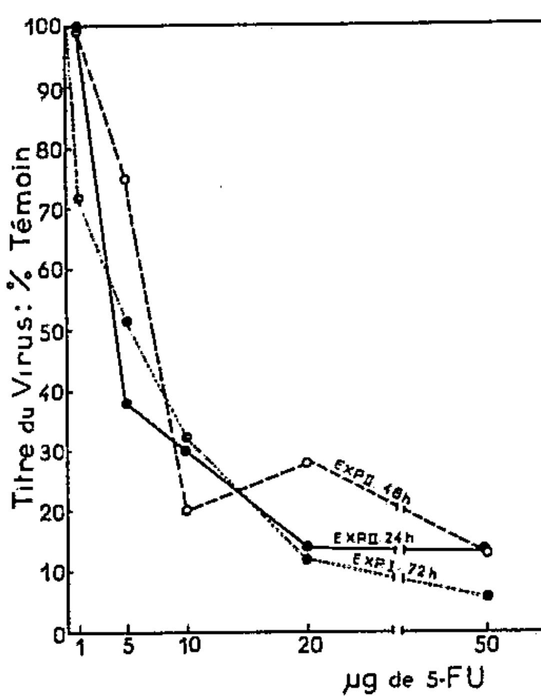


Fig. 2.

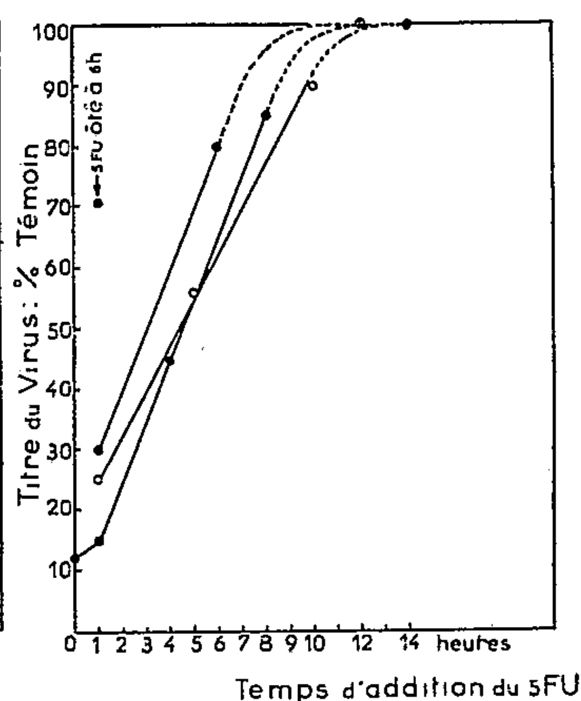


Fig. 3.

Fig. 1. — Action de doses croissantes de 5-FU sur le nombre des cellules infectées et non infectées. 70 000 cellules/ml repiquées et infectées le lendemain (o h). A 48 h : A partir de 5 µg de 5-FU/ml, le nombre des cellules infectées correspond à celui des cellules fixées à o h, soit 40 000 par millilitre (arrêt des mitoses). A 72 h : Aux concentrations de 5-FU supérieures à 5 µg/ml, les nombres des cellules infectées et non infectées sont nettement inférieurs à celui des cellules fixées à o h (destruction cellulaire).

Fig. 2. — Action de concentrations croissantes de 5-FU sur le développement du virus. 5-FU ajouté au moment de l'infection. Mêmes conditions d'expérience que dans la figure 1. Virus titré par numération des microtumeurs (pocks) produites sur la membrane chorio-allantoïdienne d'œufs embryonnés de 11-12 jours. Titres rapportés à un même nombre de cellules.

Fig. 3. — Virus produit 24 h après l'infection, en fonction du moment d'addition du 5-FU (20 µg/ml). Mêmes conditions d'expérience que dans les figures 1 et 2. Titres rapportés à un même nombre de cellules et exprimés en pourcentage du titre du témoin sans 5-FU.

2. *Action d'une même dose de 5-FU ajoutée aux divers moments de la phase d'éclipse, le virus étant titré* 24 h *après l'infection.* — La figure 3 montre l'effet de 20 µg de 5-FU par millilitre de milieu, ajoutés entre o et 14 h après le début de l'infection.

On voit que le titre du virus présent dans le milieu 24 h après l'infection, est d'autant plus faible que le 5-FU a été ajouté plus précocement.

Quand l'inhibiteur est ajouté de 10 à 14 h après l'infection, aucune réduction du titre n'est plus observée. L'action du 5-FU est réversible : quand le milieu qui le contient est laissé au contact des cellules de la

1re à la 6e heure après l'infection, la production du virus, à 24 h, atteint 70 % de celle des cellules témoins sans 5-FU (*fig.* 3), alors qu'elle n'est que de 10 à 30 % dans les cultures où le 5-FU est laissé en permanence jusqu'à la fin de l'expérience.

Nos résultats sont donc comparables à ceux obtenus par Sanders (4), c'est-à-dire que des concentrations de 20 à 50 μg de 5-FU par millilitre de milieu, réduisent significativement le développement du virus de Rous, comme celui de l'EMC.

Cependant, le 5-FU pouvant aussi inhiber indirectement la synthèse du DNA, des expériences témoins ont été effectuées avec la 5-fluorodésoxyuridine (5-FUDR). Ces expériences ont montré que des doses importantes de 5-FUDR (10 à 50 μg/ml) ajoutées au moment de l'infection, ne réduisent pas le titre du virus libéré 24 et 48 h après cette dernière, bien que la multiplication des cellules soit bloquée.

Ces résultats nous conduisent à conclure que l'information du virus de Rous est bien contenue dans un acide ribonucléique, dont la synthèse débute pendant la phase d'éclipse. Le fait que la production soit normale quand le 5-FU est ajouté de 10 à 14 h après l'infection, suggère que tout le RNA du virus titré à 24 h est formé durant l'éclipse. Le virus de Rous étant produit de manière continue par les cellules, il reste encore à déterminer à quel moment est synthétisé le RNA du virus libéré après 24 h.

(*) Séance du 6 mars 1961.

(1) N. K. Chaudhuri, B. J. Montag et C. Heidelberger, *Cancer Research*, 18, 1958, p. 318.
(2) J. Horowitz et E. Chargaff, *Nature*, 184, 1959, p. 1213.
(3) M. P. Gordon et M. Staehelin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 2340.
(4) F. K. Sanders, *Nature*, 185, 1960, p. 802.
(5) R. Weil, A. Bendich et M. Southam, *J. Exptl. Biol. a. Med.*, 104, 1960, p. 670.
(6) A. Golde, J. Huppert et P. Vigier, Recherches non publiées.
(7) M. A. Epstein et S. J. Holt, *Brit. J. Cancer*, 12, 1958, p. 363.
(8) R. Bather, *Brit. J. Cancer*, 11, 1957, p. 611.
(9) L. Bosch, E. Harbers et C. Heidelberger, *Cancer Research*, 18, 1958, p. 335.
(10) S. S. Cohen, J. G. Flaks, H. D. Barners et J. Lichtenstein, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S.*, 44, 1958, p. 1004.
(11) N. Salzman, *Virology*, 10, 1960, p. 150.
(12) J. F. Morgan, H. J. Morton et R. C. Parker, *Proc. Soc. Exptl. Biol. a. Med.*, 73, 1950, p. 1.

(*Laboratoire Pasteur, Institut du Radium, Paris.*)

A 15 h 35 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

La Section d'Astronomie, par l'organe de son Doyen, présente la liste suivante de candidats à la place vacante par la mort de M. *Jules Baillaud* :

En première ligne..........	M.	**André Lallemand.**
En deuxième ligne, ex-æquo et par ordre alphabétique..	MM.	**Daniel Chalonge.** **Jean-François Denisse.**
En troisième ligne, ex-æquo et par ordre alphabétique..	MM.	**Daniel Barbier.** **Evry Schatzman.** **Nicolas Stoyko.**

Les titres de ces candidats sont discutés.

L'élection aura lieu en la prochaine séance.

La séance est levée à 16 h 20 m.

R. C.



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 20 MARS 1961.

PRÉSIDENCE DE M. Louis HACKSPILL.

NOTICES NÉCROLOGIQUES SUR LES MEMBRES ET LES CORRESPONDANTS.

Notice nécrologique sur Paul Ancel, *Correspondant pour la Section de Zoologie.*
par M. **Robert Courrier.**

Élu correspondant de notre Académie, pour la Section d'Anatomie et Zoologie, le 7 juin 1943, le Professeur **Paul Ancel** s'est éteint à Paris, le 27 janvier 1961, à l'âge de 87 ans. Son nom restera parmi ceux des grands biologistes français de la première moitié du XXe siècle, car Paul Ancel a fait œuvre de pionnier dans les deux domaines où il a exercé principalement ses activités de chercheur : l'endocrinologie sexuelle et l'embryologie expérimentale.

Né à Orbey, en Haute Alsace, son père, Charles Ancel, était pharmacien diplômé de l'Université de Strasbourg; il quitta sa province natale après la guerre de 1870 et vint s'établir à Nancy.

Paul Ancel est né à Nancy le 21 septembre 1873; il y fit toutes ses études : bachelier en 1892, interne des hôpitaux puis docteur en Médecine en 1899, docteur ès sciences en 1903. Il fut reçu à l'agrégation d'Anatomie en 1904 et nommé à la faculté de Médecine et de Pharmacie de Lyon. Dès 1908, il revint à sa faculté de Nancy pour y diriger la chaire d'Anatomie, devenue vacante après l'installation de son maître Adolphe Nicolas à Paris. En novembre 1919, Paul Ancel se vit confier, à la faculté de Médecine de Strasbourg redevenue française, une chaire d'Embryologie, spécialement créée pour lui.

Dans le domaine de l'*endocrinologie sexuelle*, l'activité de Paul Ancel est inséparable de celle de son ami, M. Pol Bouin, membre non résidant de notre Compagnie. Le père de M. Bouin, vétérinaire dans les Ardennes, avait fait part à son fils du comportement particulier des chevaux et des porcs cryptorchides : ils sont dépourvus du pouvoir fécondant et conservent

néanmoins tous les autres caractères sexuels mâles; ils sont stériles mais puissants. Or, leurs testicules, en ectopie intra-abdominale, présentent des tubes séminifères involués tandis qu'entre ces tubes, se trouve une glande interstitielle bien développée. Cette observation fut le point de départ de travaux fort importants et d'ingénieuses expériences au cours desquels Bouin et Ancel établirent que les cellules interstitielles testiculaires élaborent l'hormone qui maintient, chez le mâle, les caractères distinctifs de son sexe. Cette conception d'une glande diastématique endocrine, dissociée de la glande de la procréation, eut le mérite de susciter de longues discussions et des centaines de travaux. A présent, la glande interstitielle est considérée comme la source de l'hormone mâle testiculaire qui a été isolée par les chimistes sous sa forme cristallisée, et dont la structure est bien connue.

C'est aussi en collaboration avec M. Pol Bouin, qu'Ancel effectua des recherches de haute importance sur le corps jaune de l'ovaire. Les deux auteurs mirent en évidence le rôle essentiel de cette formation dont la structure histologique avait incité leur maître, Auguste Prenant, à la considérer comme glande à sécrétion interne. Bouin et Ancel ont démontré que le corps jaune est en réalité une glande endocrine temporaire ayant pour fonction de provoquer l'apparition, dans la muqueuse utérine, des dispositifs et conditions préparatoires à la nidation de l'œuf fécondé. Elle intervient aussi dans le développement de la glande mammaire. Le corps jaune a donc un rôle progestatif capital : il fait apparaître dans l'organisme les conditions biologiques qui rendent possible l'installation de la maternité. L'hormone lutéinique détermine en particulier des transformations considérables de l'utérus chez la Lapine dont la muqueuse, alors découpée par de profondes invaginations glanduliformes, prend l'aspect désormais classique de la « dentelle utérine de Bouin et Ancel ». Ce critère morphologique a permis par la suite d'extraire et d'isoler à l'état pur l'hormone du corps jaune : la progestérone. Paul Ancel, et son ami M. Pol Bouin, sont en somme à l'origine du développement extraordinaire de l'endocrinologie sexuelle et du prodigieux essor de la chimie et de la thérapeutique dans ce domaine.

Après la guerre de 1914-1918, Paul Ancel, appelé à l'Université de Strasbourg pour y fonder une chaire d'Embryologie, va renouveler le champ de son activité et accomplir une œuvre admirable en *Embryologie expérimentale.*

Avec son collaborateur, M. P. Vintemberger, il s'attaque au problème de la détermination du plan de symétrie bilatérale des embryons de Vertébrés, et tout d'abord de l'œuf de Batracien. L'ovule de grenouille, au moment de la ponte, est une petite sphère qui présente une large calotte pigmentée autour d'un de ses pôles, et de l'autre côté, un pôle clair. L'axe passant par ces pôles est l'axe de symétrie radiaire de l'ovule. Cela veut dire que tous les méridiens sont équivalents. S'il y a une hétérogénéité dans le sens de la longitude, il n'y en a aucune le long d'un parallèle défini.

Or, la fécondation est à peine effectuée que, sur l'œuf encore unicellulaire, la symétrie bilatérale devient manifeste, sous l'aspect d'un croissant clair mordant sur la calotte pigmentéee en une région déterminée de l'œuf. Ancel et Vintemberger démontrent que cette apparition est due à la rotation d'une pellicule superficielle très mince qui se désolidarise des couches profondes du cytoplasme ovulaire. Ce croissant gris marque le côté dorsal de l'organisme futur; le méridien passant en son milieu définit le plan de symétrie bilatérale. Toute l'organisation ultérieure de l'animal dépend donc de ce qui s'est passé quelques minutes après la fécondation. On peut dire schématiquement que cette courte phase matérialise le passage de l'œuf inorganisé à l'embryon organisé.

Quels sont les facteurs qui déterminent cette transformation ? Au cours de longues, patientes et minutieuses recherches qui s'échelonnent entre 1930 et 1945, Ancel et Vintemberger élucident cette question. Par différentes interventions, dont ils sont entièrement maîtres, ils peuvent orienter à leur gré la direction du plan de symétrie bilatérale. Ces interventions consistent soit à faire pénétrer le spermatozoïde en un point déterminé à l'avance, soit à imposer à l'œuf différentes rotations précises et calculées. Donc, si l'organisation de l'embryon est, bien entendu, prédéterminée dans l'œuf, on peut imposer à cette organisation des directions préférentielles, au gré de l'expérimentateur.

Des recherches récentes ont montré que de tels résultats s'appliquent, à quelques modalités près, à d'autres embryons de Vertébrés. Ils conduisent à des lois générales, qui révèlent l'importance de facteurs externes dans les premiers processus du développement.

Vers 1939, Paul Ancel s'engage sur une nouvelle voie, qu'il ne cessera d'explorer jusqu'à ses derniers instants : c'est la production expérimentale des monstruosités, qui peut être abordée de deux manières : on peut s'adresser à un agent destructeur susceptible d'être dosé avec précision et appliqué à des territoires strictement déterminés de l'embryon. Les rayons X offrent cette possibilité. On peut aussi essayer d'obtenir des malformations locales en soumettant tout l'embryon à des substances tératogènes diverses, avec l'espoir qu'elles auront une action différentielle sur les ébauches embryonnaires.

Paul Ancel a eu une intuition très claire des possibilités que pourraient donner les deux méthodes. Il les a mises en œuvre, l'une en collaboration avec son élève, M. Etienne Wolff [1], l'autre avec sa fille, Mme S. Lallemand.

Avec Mme S. Lallemand, Paul Ancel explore les effets de substances tératogènes très diverses. Il les injecte à l'embryon d'oiseau à des stades donnés du développement. Il montre que beaucoup de substances tératogènes ont des actions électives constantes, et très différentes les unes des autres. Ainsi la colchicine détermine une malformation caractéristique : la strophosomie, qui consiste en une hernie de tous les viscères hors de la cavité générale, accompagnée d'un retroussement des membres vers le

dos de l'embryon. Ainsi une sulfamide, ou un sel d'ésérine, provoque l'achondroplasie, caractérisée par un raccourcissement des membres, un épaississement et des déformations des os. Cette malformation qui, pour certains dosages, peut être obtenue dans la proportion de 95 %, est en tous points semblable à l'achondroplasie héréditaire des races d'animaux bassets, et à la chondrodystrophie congénitale qu'on rencontre parfois chez des êtres humains.

Cette notion de spécificité d'action des substances tératogènes, démontrée par de très nombreux exemples, a donné un regain d'intérêt aux recherches de tératologie expérimentale.

On s'est avisé, depuis les travaux de l'école d'Ancel, que les substances tératogènes, les carences ou les déséquilibres alimentaires, pourraient rendre compte de beaucoup de monstruosités dues à des accidents de développement. Dans de nombreux laboratoires du monde entier, les recherches convergent actuellement vers ces problèmes.

Paul Ancel fut un homme modeste, fuyant les honneurs et les solennités. Il continua à expérimenter jusqu'à ses derniers jours dans un petit laboratoire aménagé chez lui. L'œuvre qu'il a forgée fait grand honneur à la Biologie française.

(1) M. E. Wolff a eu l'aimable obligeance de nous donner des renseignements précis sur l'œuvre embryologique de son Maître.

PRÉSENTATION DE SAVANTS ÉTRANGERS.

M. le **Président** signale la présence de Mlle **Ellen Gleditsch**, membre de l'Académie des sciences d'Oslo, Professeur honoraire de chimie à l'Université de cette ville. Il lui souhaite la bienvenue et l'invite à prendre part à la séance.

CORRESPONDANCE.

L'Académie est informée

— du 8e **International meeting** que tiendra **The Institute of management sciences** à Bruxelles, du 23 au 26 août 1961;

— du 2e **Congrès** de l'**Association française de calcul et de traitement de l'information**; qui aura lieu à Paris, les 18, 19 et 20 octobre 1961.

M. **André Allard**, Secrétaire général de l'**Académie internationale de médecine aéronautique**, adresse une brochure intitulée : *The International academy of aviation medicine*, qui reprend les buts et les statuts de cette Académie.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

Les Ouvrages suivants sont présentés :

— par M. **Louis de Broglie** : *Constitution chimique et activité biologique*, par Didier Bertrand.

— par M. **Maurice Fontaine** : *Pêches continentales. Biologie et aménagement*, par Richard Vibert et Karl F. Lagler.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Congrès géologique international. Commission de stratigraphie. *Lexique stratigraphique international.* Volume I. *Europe.* Fascicule 7 : *Suisse.* Fascicule 7 *a* : *Jura et fossé du Rhin.*

2° *Nouvelles études gravimétriques.* Première partie. *Stations de références de l'Algérie et du Sahara*, par Jean Lagrula.

3° *Management sciences. Models and techniques. Proceedings of the sixth international meeting of the Institute of management sciences.* Paris, 7, 11 september 1959, vol. I et II.

4° Georges Athanassopoulos. *Lumière aphote.*

5° Université d'État Lomonosoff de Moscou. *Khimija v Moskovskom Universitete za* 200 *let* (1755-1955). *Kratkiĭ istoritcheskiĭ otcherk* (*La chimie à l'Université de Moscou, pendant* 200 *ans. Court essai historique*), par N. A. Figourovskiĭ, G. V. Bykov, T. A. Komarova.

6° N. A. Katchinskiĭ. *Agronomija i potchvovedenie v Moskovskom Universitete za* 200 *let* (1755-1955). *Kratkaja istorija* (*L'agronomie et la pédologie à l'Université de Moscou pendant* 200 *ans. Court essai historique*).

7° A. F. Kononkov. *Istorija fiziki v Moskovskom Universitete* 1755-1859 (*Histoire de la physique à l'Université de Moscou*).

8° A. S. Boutjagin, Iou. A. Saltanov. *Universitetskoe obrazovanie v S. S. S. R.* (*Enseignement universitaire en U. R. S. S.*).

9° Université d'État Lomonosoff de Moscou. *Botanitcheskiĭ sad Moskovskogo Universiteta. Poutevoditel'* (*Jardin botanique de l'Université de Moscou. Guide*).

10° Id. Bibliothèque scientifique Gorki. *Doktorskie i kandidatskie dissertatsii zachtchichtchennye v Moskovskom gosoudarstvennom Universitete s* 1934 *po* 1954 *g.* (*Thèses des docteurs et candidats soutenues à l'Université d'Etat de Moscou de* 1934 *à* 1954) Tomes I, II, III.

11° A. N. Kolmogorov i S. V. Fomin. *Elementy teorii funktsiĭ i funktsional'nogo analiza* (*Eléments de théorie des fonctions et d'analyse fonctionnelle*). Tome II.

12° P. M. Ogibalov. *Izgib, oustoïtchivost' i kolebanija plastinok* (*Courbure, équilibre et oscillations des plaques*).

13° A. A. Ogil'vi. *Geoelektritcheskie metody izoutchenija Karsta* (*Méthode d'études géoélectriques du Karst*).

14° V. V. Drouchtchitz. *Nijnemelovye ammonity Kryma i Severnogo Kavkaza* (*Ammonites du crétacé inférieur de Crimée et du Nord-Caucasien*).

15° Ia. Ia. Roginskiĭ, M. G. Levin. *Osnovy antropologii* (*Principes d'anthropologie*).

16° Université d'État Lomonosoff de Moscou. *Teorija i metody antropologitcheskoĭ standartizatsii primenitel'no k massovomou proizvodstvou izdeliĭ litchnogo pol'zovanija* (*Théorie et méthode de standardisation anthropologique, spécialement dans la production massive de produits de consommation*).

17° Id. Travaux des recherches scientifiques de l'Institut d'anthropologie. *Techik-Tach paleolititcheskiĭ tchelovek* (*L'homme paléolithique de Techik-Tach*).

18° Id. Faculté de géographie. *K. K. Flerov, B. A. Trofimov i N. M. Ianovskaja. Istorija fauny mlekopitaiouchtchikhv tchetvertitchnom periode* (*Histoire de la faune mammifère dans la période quaternaire*).

ÉLECTIONS, DÉLÉGATIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection d'un membre de la Section d'Astronomie, en remplacement de M. *Jules Baillaud*, décédé.

Le nombre des votants étant de 60, le scrutin donne les résultats suivants :

M. André Lallemand obtient............	59 suffrages
M. Daniel Chalonge —	1 —

M. **André Lallemand**, ayant obtenu la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu.

Son élection sera soumise à l'approbation du Gouvernement de la République.

MM. **Gaston Ramon** et **Clément Bressou** sont désignés pour représenter l'Académie aux cérémonies du deuxième centenaire de la fondation de l'**École nationale vétérinaire de Lyon**, les 26 et 27 mai 1962.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

THÉORIE DES GAZ. — *Les états correspondants des gaz.*
Note (*) de M. **Jacques Duclaux.**

Si l'on attribue à une condensation progressive, suivant la loi d'action de masses, l'écart que présente la compressibilité des gaz réels par rapport à celle du gaz parfait, les coefficients K_n que fait intervenir cette loi peuvent être déterminés par l'expérience. J'ai montré dans un travail précédent [1] que pour l'azote ils sont donnés par la relation

$$\log K_n = A + \frac{B}{\sqrt{n(n+1)}}. \tag{1}$$

Les paramètres A et B sont fonction de la température seule. Pour B la relation est

$$BT = 101,3. \tag{2}$$

L'étude de l'argon, par les mêmes méthodes, montre que les mêmes formules lui sont applicables avec la même précision, les valeurs des paramètres étant différentes. Pour ce gaz :

$$BT = 122,2. \tag{3}$$

Les états correspondants sont ceux dans lesquels les proportions relatives des divers agrégats sont les mêmes. Leur définition ne fait pas intervenir l'état critique. Dans ces états la valeur de B est la même. Ainsi pour l'azote et l'argon les températures seront correspondantes si leur rapport est celui des paramètres des formules (2) et (3), soit de 1 à 1,206.

Le rapport des températures critiques de ces deux gaz est de 1 à 1,199. Ce nombre ne diffère pas du précédent de plus de l'incertitude possible. Ainsi les températures critiques sont réellement correspondantes.

Ce fait est un aboutissement et non un point de départ, et doit être établi pour chaque couple de gaz en partant uniquement de données expérimentales.

D'après la relation connue de Walker, pour des corps soumis à des forces de cohésion de même nature, les températures correspondantes sont proportionnelles à la racine carrée du poids moléculaire (ou atomique). Cette relation est vérifiée ici car le rapport des racines carrées est 1,194. Ce résultat, joint à celui que vient de nous donner l'étude de la compressibilité, montre que les forces de cohésion (dites aussi *forces de Van der Waals*) sont exactement de même nature pour l'azote et l'argon et que la

loi de leur action ne dépend que du poids moléculaire ou atomique. Cette conclusion, imposée par l'expérience, semble difficilement conciliable avec les théories actuelles des forces de cohésion.

Si les mesures de la compressibilité ne comportaient pas d'erreurs, il suffirait de déterminer une seule isotherme d'un gaz, à une température quelconque, pour en déduire la valeur du paramètre B et, par l'intermédiaire de la relation (3), la température critique, par comparaison avec un autre gaz suivant la loi de correspondance. La nouvelle théorie rend donc remarquablement simple l'étude des gaz, qui perdent leur individualité au point qu'il semble possible de définir un *gaz réel parfait*. La théorie de Van der Waals ne permet aucun calcul exact de ce genre, car elle donne de l'état critique une représentation purement qualitative.

Pour les autres gaz les calculs sont moins avancés. Mais il est déjà possible d'indiquer que les relations (1) et (2) s'appliquent aussi à l'oxygène, et que les valeurs des paramètres sont très voisines de celles qui conviennent à l'argon. Ce rapprochement pouvait être attendu puisque les températures critiques sont aussi très voisines (— 122° et — 119°). Les valeurs exactes seront données plus tard avec celles du néon et de l'hélium.

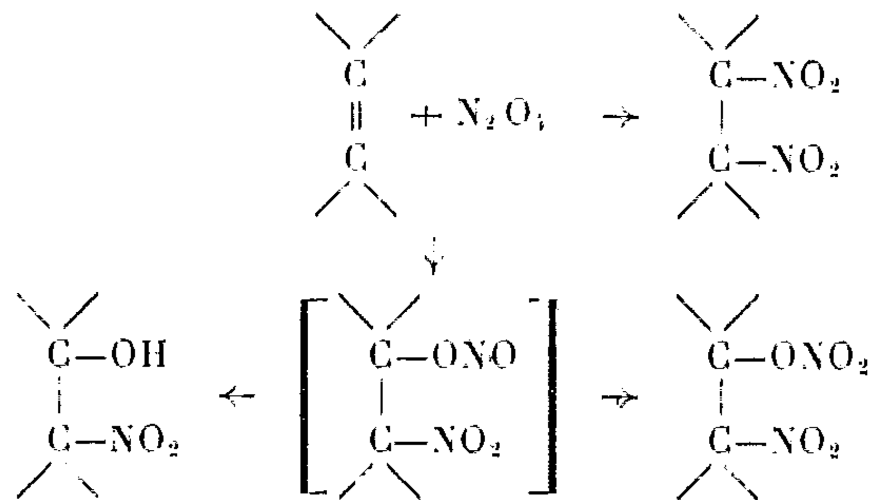
(*) Séance du 13 mars 1961.

(1) *J. Chim. phys.*, 57, 1960, p. 374.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Addition de* $N_2O_4 + O$ *par action des vapeurs nitreuses sur le dichloro*-9.10 *anthracène et le chloro*-9 *phényl*-10 *anthracène. Structure des produits obtenus et du produit d'addition du peroxyde d'azote au dichloro*-5.11 *diphényl*-6.12 *naphtacène*. Note (*) de MM. CHARLES DUFRAISSE, KHA-VANG-THANG et JEAN RIGAUDY.

Le dichloro-9.10 anthracène et le chloro-9 phényl-10 anthracène par réaction avec le peroxyde d'azote fixent en méso d'une manière exclusive les éléments de N_2O_5 et non pas de N_2O_4 comme on pouvait le supposer. D'après leurs spectres infrarouges et leurs réactions avec le méthanol, on doit admettre pour les produits d'addition, qui sont des corps peu stables, la structure nitronitrate. On confirme par ailleurs que le dichloro-5.11 diphényl-6.12 naphtacène fixe au contraire les éléments de N_2O_4 ainsi que l'avait annoncé Perronnet (6) et l'on montre que le produit formé est probablement un dérivé dinitré.

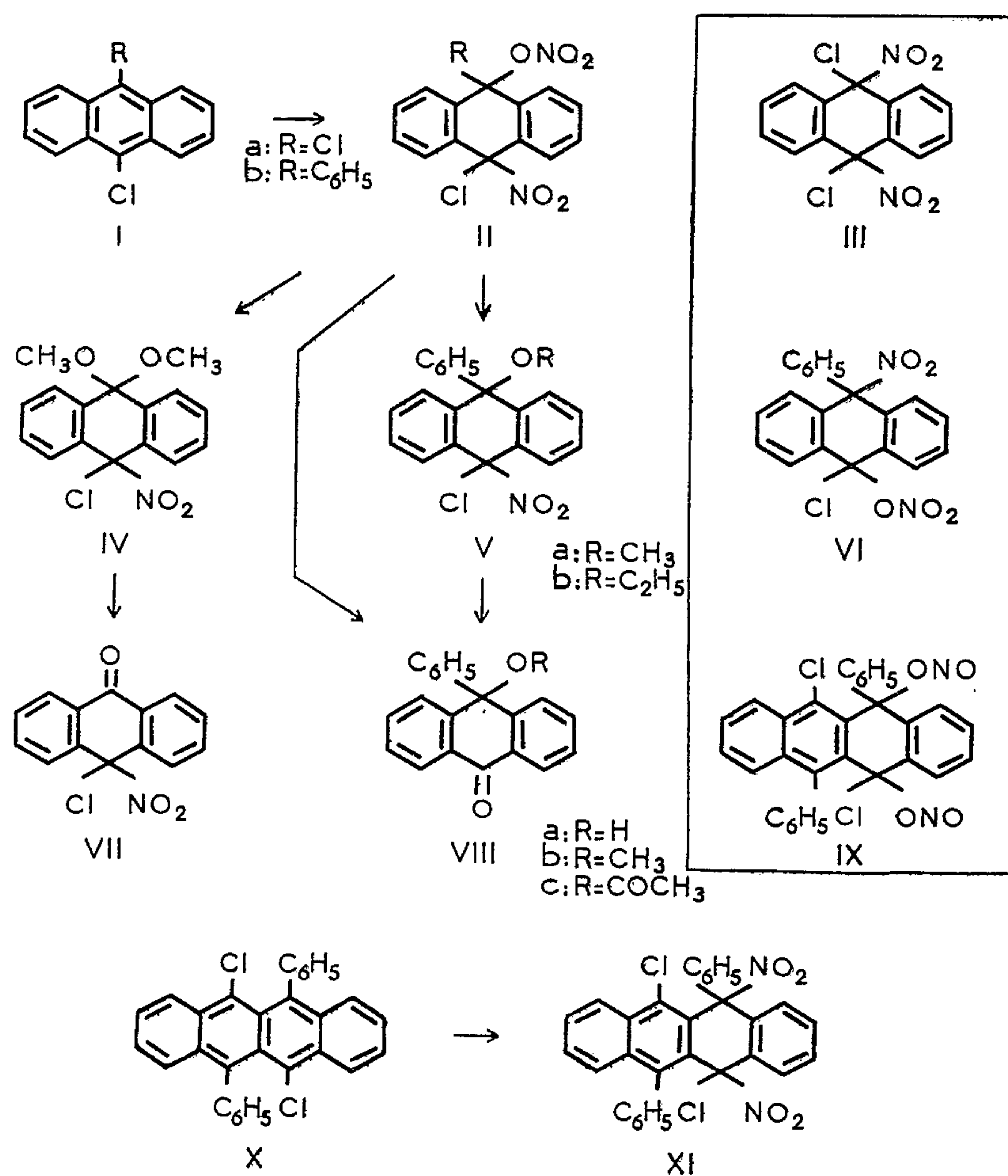
L'addition du peroxyde d'azote aux oléfines est une réaction complexe qui aboutit en général à des mélanges. D'après les récents travaux de Lévy et Scaife (1), N_2O_4 se fixerait sur la double liaison pour donner comme produits primaires, un dérivé dinitré stable et un nitronitrite instable, susceptible de s'oxyder dans le milieu réactionnel en nitronitrate ou d'être hydrolysé au cours du traitement ultérieur en nitroalcool.



En série anthracénique, les Mémoires relativement anciens (2), (3) ne mentionnent le plus souvent que la formation d'un seul composé résultant d'une addition de $2NO_2$ et auquel les auteurs ont attribué la structure mésodinitrée. Toutefois, plus récemment, on a montré que la réaction des vapeurs nitreuses sur le diphényl-9.10 anthracène aboutit exclusivement à un composé instable, formé par addition de N_2O_5 (4).

Cette nouvelle observation justifiait une reprise de l'étude de la réaction avec divers anthracènes mésosubstitués et nous avons réexaminé tout d'abord le cas du dichloro-9.10 anthracène I*a*. Avec celui-ci, de Barry-Barnett (3) avait obtenu un composé relativement peu stable, se décomposant facilement en anthraquinone et auquel il avait assigné la structure symétrique, dinitro-9.10 dichloro-9.10 dihydro-9.10 anthracène, III, en se basant sur le résultat de la seule détermination analytique de l'azote

($C_{14}H_8Cl_2N_2O_4$, calculé %, N 8,3; trouvé %, N 8,0). Nous avons bien isolé en benzène à froid, avec un rendement de 82 %, un composé d'addition F_{inst} 245° (décomp.) (5). Nous pensons qu'il s'agit du même produit que celui qu'a trouvé de Barry-Barnett, bien que ce dernier n'ait indiqué aucune constante physique, mais nous avons vérifié par une analyse plus complète qu'il résulte en fait de la fixation de N_2O_5 et non pas de N_2O_4 comme l'affirmait cet auteur. Sa formule est donc $C_{14}H_8Cl_2N_2O_5$ (calculé %, C 47,31; H 2,27; N 7,89; O 22,54; Cl 19,98; trouvé %, C 47,36; H 2,23; N 7,85; O 22,66; Cl 20,05). On peut remarquer en passant que le pourcentage d'azote trouvé par de Barry-Barnett, soit 8,0, correspondait mieux à la fixation de N_2O_5, qui donne 7,89 (écart : + 0,11), qu'à celle de N_2O_4, qui exige 8,3 (écart : — 0,3).



Nous avons ensuite étendu la réaction à un cas nouveau : celui du chloro-9 phényl-10 anthracène I*b*, dérivé récemment décrit par J. Perronnet (6). Ce corps, en solution dans le benzène, réagit avec les vapeurs nitreuses provenant de la calcination de $(NO_3)_2Pb$, pour donner en rendement élevé (80 à 90 %) un composé unique qu'on purifie par lavage au mélange

éther-éther de pétrole. Ce produit d'addition, assez peu stable, F_{inst} 142° (décomp.), répond à la formule $C_{20}H_{13}ClN_2O_5$ (calculé %, C 60,66; H 3,31; N 7,07; O 20,15; Cl 8,95; trouvé %, C 60,70; H 3,39; N 7,08; O 20,01; Cl 8,90). Tout se passe donc là encore, comme si l'on avait eu fixation de N_2O_5.

La stabilité relativement faible des précédents produits d'addition nous a tout d'abord incités à rechercher dans la spectrographie infrarouge le moyen de reconnaître les fonctions qu'ils portent. Les spectres d'absorption présentent dans les deux cas plusieurs bandes intenses dont les positions sont indiquées au tableau I et qui, d'après les données fournies par un article détaillé de Brown ([7]) portées également sur le tableau I, peuvent être attribuées aux présences simultanées d'une fonction dérivé nitré $C—NO_2$ et d'une fonction nitrate d'alcoyle $C—ONO_2$. De plus, dans le cas du second produit d'addition pour lequel deux structures différentes, II *b* et VI, sont possibles, on peut présumer de l'exactitude de la structure II *b* d'après les positions des bandes dues à la fonction $C—NO_2$. Les valeurs trouvées : 6,36 et 7,50 μ s'accordent en effet avec celles du dérivé II *a* qui comporte obligatoirement le jumelage du chlore et de la fonction nitrée $Cl—C—NO_2$. A titre de comparaison, nous avons enregistré le spectre du nitrotriphénylméthane [préparé d'après Schlenk et coll. ([9])] où le groupement NO_2 est jumelé avec le phényle de même que dans la structure VI; or les positions des bandes observées, 6,49 et 7,42 μ, diffèrent sensiblement de celles des bandes du corps étudié.

Nous avons pu ensuite réaliser sur les deux composés d'addition des transformations chimiques qui permettent de différencier les deux fonctions azotées présentes et viennent ainsi confirmer les structures II *a* et II *b*.

TABLEAU I.

Spectres pris sur les solides en suspension dans l'huile de vaseline avec un spectrophotomètre marque Perkin-Elmer, type Infracord 137.

Les positions des bandes d'absorption ont été données en microns pour permettre la comparaison directe avec les données de Brown ([7]).

Données ([7]).			Résultats trouvés.						
$C-NO_2$ (dans $Cl-C-NO_2$).	$C-ONO_2$ (en α de $-C-NO_2$).	C=O–C.	II*a*.	II*b*.	IV.	VII.	V*a*.	$(C_6H_5)_3CNO_2$.	XI.
6,39	-	-	6,36	6,36	6,40	6,34	6,40	6,49	6,36
7,45	-	-	7,50	7,50	7,50	7,45 (ou 7,55)	7,50	7,42	6,49
-	-	-	-	-	-	-	-	-	7,50
-	6,10	-	6,08	6,10	-	-	-	-	-
-	7,70	-	7,76	7,75	-	-	-	-	-
-	7,91	-	7,91	7,90	-	-	-	-	-
-	-	8,7-9,4 ([8])	-	-	9,25	-	9,30	-	-

Par une simple dissolution de II *a* dans le méthanol absolu suivie de l'élimination du solvant, en évitant tout échauffement, nous avons isolé (Rdt 82 %) un composé nouveau, F_{inst} 150° (décomp.), auquel on peut attribuer la structure d'un nitroacétal, IV, $C_{16}H_{14}ClNO_4$, d'après les résultats de son analyse centésimale (calculé %, C 60,16; H 4,41; N 4,38; Cl 11,09; trouvé %, C 60,34; H 4,25; N 4,26; Cl 11,10) et l'examen de son spectre infrarouge (*voir* tableau I).

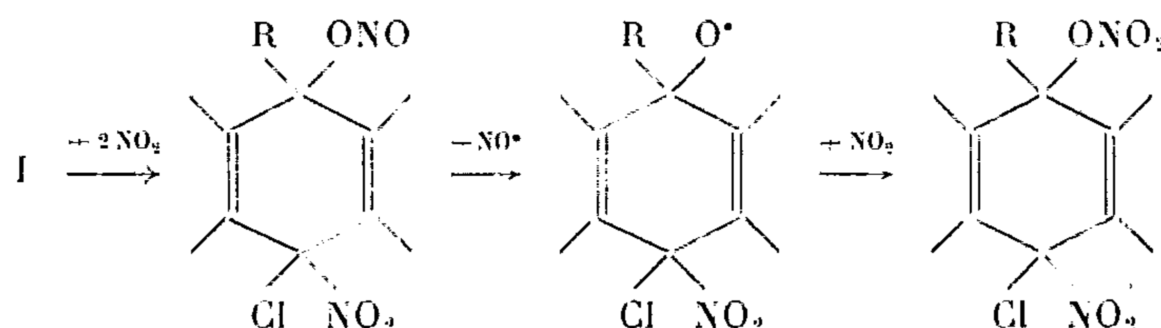
Ce nitroacétal IV est un composé également très peu stable; de même que son générateur II *a*, il se décompose en donnant de l'anthraquinone par fusion ou par chauffage au reflux du chloroforme. Nous avons pu cependant obtenir un intermédiaire de cette décomposition en soumettant sa solution dans l'éther anhydre à un bref chauffage à 30-35°; il s'agit de la chloro-9 nitro-9 anthrone, VII, $C_{14}H_8ClNO_3$, F_{inst} 110° (décomp.), qui n'était pas connue et qui a été caractérisée également par l'analyse et la spectrographie infrarouge (calculé %, C 61,48; H 2,95; N 5,12; Cl 12,96; trouvé %, C 61,85; H 3,28; N 5,26; Cl 12,50; spectre infrarouge : *voir* tableau I).

Il n'est pas sans intérêt de rappeler à ce propos que de Barry-Barnett ([9]) avait isolé, après réaction du peroxyde d'azote sur le dibromo-9.10 anthracène, de la bromo-9 nitro-9 anthrone, correspondant à notre corps intermédiaire VII; on peut supposer que cette anthrone bromée résultait de la décomposition d'un composé d'addition dissymétrique instable, analogue à II *a*, par perte des éléments de $BrNO_2$.

Le composé II *b* s'hydrolyse en phényl-9 hydroxy-9 anthrone VIII *a* en solution dans du dioxanne étendu d'eau, lentement à la température ordinaire, plus rapidement si l'on chauffe. De même, par de brefs chauffages au reflux dans l'alcool méthylique ou l'acide acétique, il conduit respectivement à la phényl-9 méthoxy-9 anthrone VIII *b* et à la phényl-9 acétoxy-9 anthrone VIII *c* qu'on recueille pures avec des rendements élevés (96 et 80 %). Ces transformations tout en s'accordant avec la structure II *b* n'en fournissent pas une démonstration certaine. Celle-ci a pu être acquise en agitant le composé II *b* avec du méthanol absolu à température ordinaire et en présence de billes de verre [technique Dufraisse-Étienne ([10])]; on obtient ainsi (Rdt 70 %) un nouveau composé, qui d'après son analyse centésimale et son spectre infrarouge, doit être considéré comme le nitroéther V*a*, $C_{21}H_{16}ClNO_3$, F_{inst} 165° (éther) (calculé %, C 68,91; H 4,42; N 3,84; O 13,15; Cl 9,71; trouvé %, C 68,80; H 4,30; N 3,65; O 13,20; Cl 9,80; spectre infrarouge : *voir* tableau I). L'alcool éthylique donne de même le nitroéther V*b*, $C_{22}H_{18}ClNO_3$, F_{inst} 143° puis 158° (ligroïne) (calculé %, C 69,60; H 4,78; N 3,69; Cl 9,33; trouvé %, C 69,6; H 4,8; N 3,67; Cl 9,6). Ces nitroéthers V sont plus stables que le composé II *b*; ils peuvent être recristallisés dans l'éther ou le cyclohexane; toutefois à la fusion ou par reflux dans les alcools, ils sont transformés en phénylalcoxyanthrones correspondantes, VIII.

Si les produits primaires d'addition sont trop peu stables pour qu'on puisse affirmer qu'il s'agit chaque fois d'un seul ou du mélange des deux stéréoisomères possibles, il semble bien qu'avec les nitroéthers V, on ait affaire à des espèces chimiques uniques, toutefois nous n'avons pas cherché pour l'instant à préciser leur configuration stéréochimique.

Les résultats qui précèdent nous paraissent établir, contrairement à ce qui découlait des travaux anciens, que la réaction des vapeurs nitreuses sur certains anthracènes mésodisubstitués peut se traduire par une fixation de N_2O_5 et non pas de N_2O_4 et aboutir à des nitronitrates plutôt qu'à des dérivés dinitrés. D'après ce qui a été rappelé pour les oléfines simples, cette réaction n'est pas particulière à la série anthracénique, mais ce qu'il faut remarquer, dans les deux cas étudiés ci-dessus de même que dans celui du diphénylanthracène sur lequel nous comptons revenir, c'est son exclusivité. Alors que les oléfines donnent des mélanges, ici, on n'isole plus qu'un seul produit : le nitronitrate. En dépit du caractère suroxygéné du composé final, la présence d'oxygène ne semble pas indispensable à la réaction car nous avons obtenu les mêmes résultats en opérant sous courant d'azote, contrairement à ce qu'avait observé Stevens avec le trans-stilbène ([11]). On peut alors envisager la formation dans un premier temps, par fixation de $2NO_2$, d'un nitronitrite susceptible, selon le mécanisme proposé par Gray ([12]), de se scinder en oxyde azotique. NO et radical nitroalcoxy qui fixerait un troisième NO_2 pour donner le nitronitrate final.



Par sa structure le chloro-9 phényl-10 anthracène I *b* s'apparente au dichloro-5.11 diphényl-6.12 naphtacène X, or il a été récemment indiqué par Perronnet ([6]) que ce dernier composé, sous l'action des vapeurs nitreuses, additionnait N_2O_4, et non pas N_2O_5 comme le corps anthracénique, et qu'il donnait un produit assez stable, considéré comme étant un diester nitreux IX en raison de son hydrolyse en hydroxynaphtacénone. Cette différence des comportements était étonnante; nous avons par suite répété la réaction et nous avons pu confirmer par la détermination analytique de l'oxygène qu'il y avait bien eu addition de N_2O_4. Nous avons trouvé en effet 11,8 et 12,0 % d'oxygène pour un pourcentage théorique de 11,83, correspondant à $C_{30}H_{18}Cl_2N_2O_4$ alors qu'une addition de N_2O_5 aurait exigé 14,36 % d'oxygène. De plus, d'après le spectre infrarouge (*voir* tableau I) la structure mésodinitrée XI est très probable; elle est aussi moins inattendue que la structure de diester nitreux précédemment proposée, car on ne connaît pas d'exemple de formation de dinitrite avec les oléfines simples.

Cette dernière observation montre bien que la réaction des vapeurs nitreuses avec les acènes peut changer totalement d'orientation lorsqu'on modifie quelque peu les molécules. La prévision de nouveaux exemples de fixation exclusive des éléments de N_2O_3 demeure par suite difficile.

(*) Séance du 13 mars 1961.

(1) N. Lévy et Ch. W. Scaife, *J. Chem. Soc.*, 1946, p. 1093 et suiv.

(2) J. Meisenheimer et E. Connerade, *Ann. Chem.*, 330, 1904, p. 133.

(3) E. de Barry-Barnett, *J. Chem. Soc.*, 127, 1925, p. 2040.

(4) Ch. Dufraisse et J. Perronnet, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2687.

(5) Tous les points de fusion instantanés ont été déterminés au bloc Maquenne.

(6) J. Perronnet, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 2134.

(7) J. F. Brown Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 6341.

(8) L. J. Bellamy, *The Infra-Red Spectra of Complex Molecules*, Methuen and Co, London, 1re éd., 1954, p. 101.

(9) W. Schlenk, L. Mair et C. Bornhardt, *Ber.*, 44, 1911, p. 1171.

(10) Ch. Dufraisse et A. Étienne, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, [5], 14, 1947, p. 1042.

(11) T. E. Stevens, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 3593.

(12) P. Gray, *Trans. Faraday Soc.*, 51, 1955, p. 1367.

(Laboratoire de Chimie organique de l'École Supérieure de Physique et de Chimie industrielles, 10, rue Vauquelin, Paris, 5e.)

CANCÉROLOGIE. — *Sur le pouvoir cancérogène des aldéhydes dérivés de l'anthanthrène, et des 3.4 : 8.9- et 3.4 : 9.10-dibenzopyrènes.* Note (*)

de MM. **Antoine Lacassagne, Nguyen P. Buu-Hoï, François Zajdela** et Mme **Denise Lavit-Lamy.**

Plusieurs aldéhydes dérivés de trois hydrocarbures aromatiques hexacycliques (l'anthanthrène, le 3.4 : 8.9-dibenzopyrène et le 3.4 : 9.10-dibenzopyrène) sont fortement sarcomogènes chez la Souris. Dans le cas de l'anthanthrène, ces aldéhydes ont même montré une activité supérieure à celle des dérivés méthylés correspondants.

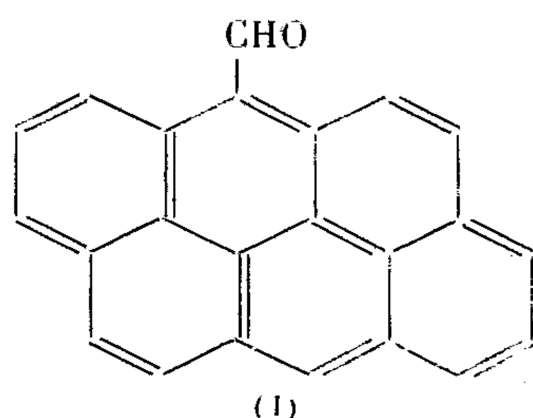
Nous avons précédemment fait connaître [1] que l'introduction de groupements méthyles en position *méso*, dans la molécule de deux hydrocarbures hexacycliques très fortement cancérogènes, les 3.4 : 8.9- et 3.4 : 9.10-dibenzopyrènes, affaiblit cette activité au lieu de l'augmenter, comme le suggérerait la théorie électronique. D'après celle-ci, en effet, le pouvoir cancérogène serait une fonction croissante de la densité électronique dans les zones K; l'introduction de groupements méthyles sur des sommets anthracéniques voisins, ayant pour effet d'augmenter cette densité électronique, devrait donc accroître également le pouvoir cancérogène des molécules soumises à cette substitution. Une recherche analogue concernant les aldéhydes des deux mêmes hydrocarbures et de l'anthanthrène, hydrocarbure voisin, nous a fourni des résultats qui ne concordent pas non plus avec les prédictions de la dite théorie.

Les substances étudiées ont été synthétisées dans notre laboratoire de Chimie organique, selon une méthode précédemment décrite [2]. Ce sont les six composés suivants :

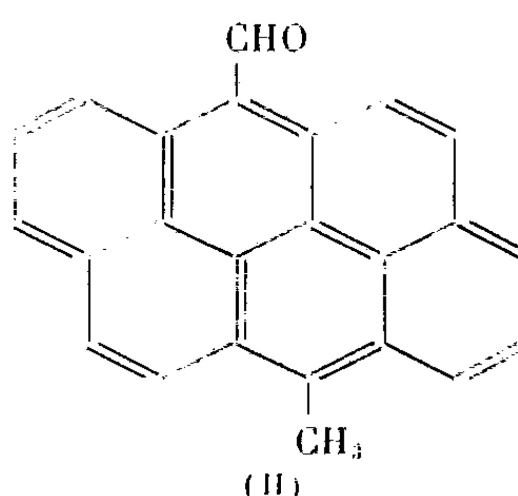
a. dans la série de l'anthanthrène, le 6-formylanthanthrène (I) et le 6-formyl-12-méthylanthanthrène (II);

b. dans la série du 3.4 : 8.9-dibenzopyrène, le 5-formyl-3.4 : 8.9-dibenzopyrène (III) et le 5-formyl-10-méthyl-3.4 : 8.9-dibenzopyrène (IV);

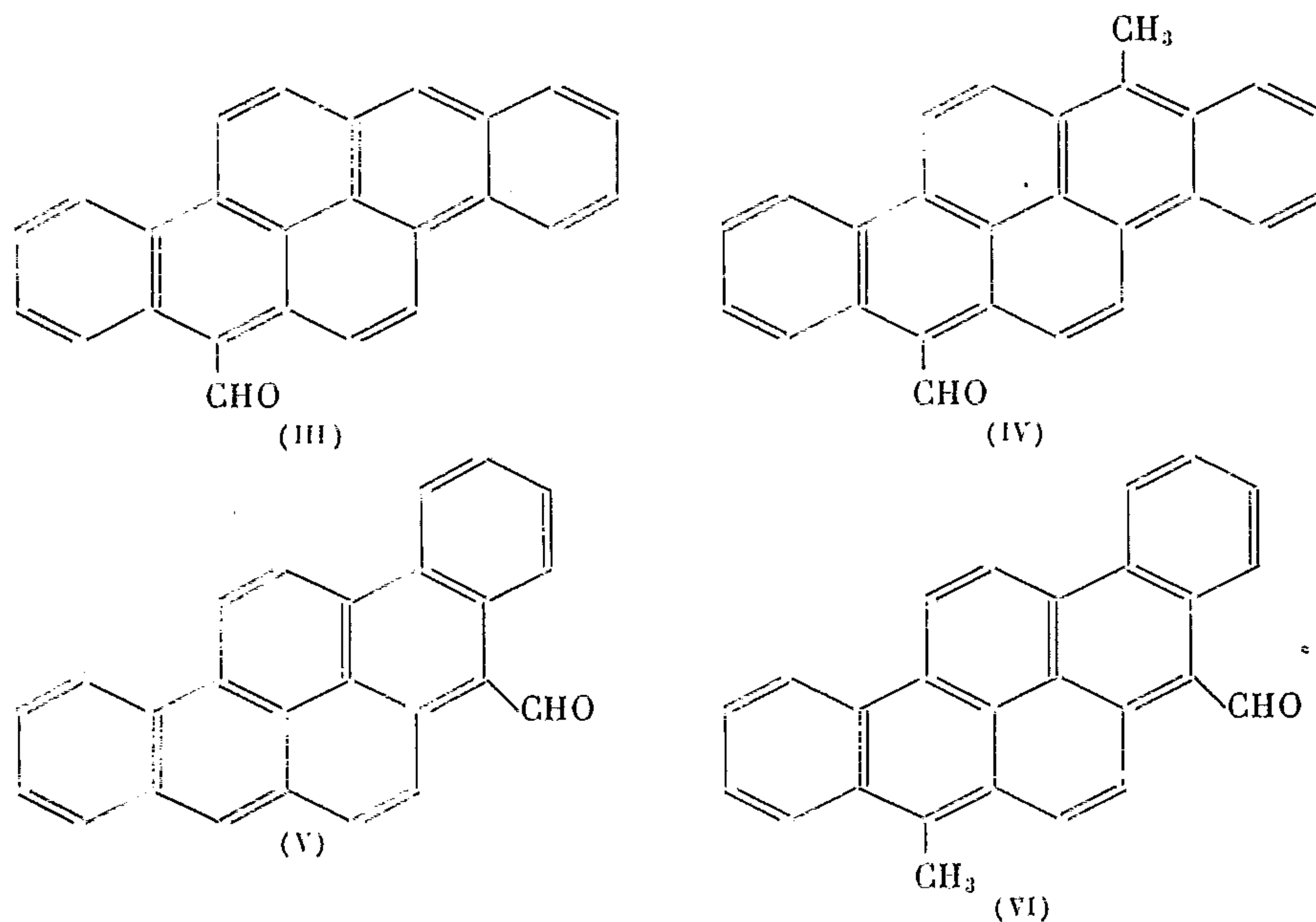
c. dans la série du 3.4 : 9.10-dibenzopyrène, le 5-formyl-3.4 : 9.10-dibenzopyrène (V) et le 5-formyl-8-méthyl-3.4 : 9.10-dibenzopyrène (VI).



(I)



(II)



Conditions et résultats expérimentaux. — Tous les animaux utilisés étaient des souris de la lignée XVII nc/Z, âgées de 4 à 7 mois au début de l'expérience. Ils reçurent, dans les conditions habituelles, sous la peau du flanc droit, à un mois d'intervalle chacune, trois injections de 0,6 mg de la substance, dans 2/10ᵉ de centimètre cube d'huile d'olive neutralisée et stérilisée. Le petit nombre d'animaux employés dans certaines expériences, en particulier dans le cas du corps (V), a eu pour cause la trop faible quantité synthétisée.

Les résultats sont résumés dans le tableau suivant :

Substance injectée.	Nombre d'animaux.	Survies maximales.	Nombre de sarcomes.	Latence moyenne en jours.	Index sarcome.
6-formylanthanthrène............	40 { 24 ♂ 16 ♀	394 (*) 331 (**)	6 2	208	18
6-formyl-12-méthylanthanthrène...	16 { 8 ♂ 8 ♀	426 284	0 4	212	15 (***)
5-formyl-3.4 : 8.9-DBP...........	46 { 30 ♂ 16 ♀	231 402	7 8	134	32
5-formyl-10-méthyl-3.4:8.9-DBP...	30 { 7 ♂ 23 ♀	482 526	0 2	350	4
5-formyl-3.4 : 9.10-DBP..........	7 ♂	212	6	118	74
5-formyl-8-méthyl-3.4 : 9-10-DBP...	14 { 7 ♂ 7 ♀	502 478	1 1	336	8

(*) 2 survivants depuis plus de 400 jours.
(**) 4 survivants depuis plus de 350 jours.
(***) Index des seules femelles = 35.

Discussion. — 1° Alors que l'anthanthrène est totalement inactif, l'introduction d'un groupement aldéhyde en position 6 conduit à un composé doué d'une activité sarcomogène incontestable, supérieure à

celle du composé méthylé correspondant, le 6-méthylanthanthrène. Le 6-formyl-12-méthylanthanthrène s'est montré, lui-aussi, très actif; mais, circonstance curieuse, ce pouvoir ne s'est exercé que chez des femelles. Étant donné que le groupement aldéhyde est électronégatif, c'est-à-dire qu'il appauvrit les zones K en électrons π, l'activité cancérogène des deux aldéhydes de l'anthanthrène n'est pas en accord avec ce que la théorie électronique aurait pu laisser prévoir; du moins avant que H. Schmidt (3) et Chalvet et coll. (4), (5), en introduisant de nouveaux paramètres, aient permis une interprétation valable pour ce type d'hydrocarbures.

2° Dans la série du 3.4 : 8.9-dibenzopyrène, on constate un désaccord analogue entre la théorie et l'expérience : le dérivé 5-formylé est au moins aussi sarcomogène que le dérivé 5-méthylé; quant au 5-formyl-8-méthylé, il est légèrement actif, alors que le dérivé 5.8-diméthylé s'était révélé inactif dans nos expériences antérieures.

3° Enfin, dans la série du 3.4 : 9.10-dibenzopyrène, on constate également que le dérivé 5-formylé est très sarcomogène, alors que cette activité biologique ne se retrouve plus chez le dérivé 5-formyl-8-méthylé qu'à un faible degré.

Conclusions. — De ces expériences il résulte que, dans le cas des trois hydrocarbures étudiés, certains de leurs dérivés à fonction aldéhyde peuvent posséder une forte activité sarcomogène, bien que la présence d'un radical —CHO entraîne une diminution de la densité électronique dans les zones mésophénanthréniques; et d'autre part, que la mésosubstitution augmente l'activité cancérogène dans le groupe de l'anthanthrène, et la fait diminuer dans le groupe des deux dibenzopyrènes examinés (que le substituant soit un radical aldéhyde ou un radical méthyle).

Ces résultats quelque peu inattendus incitent à rechercher de façon plus systématique le pouvoir cancérogène chez des substances dans la molécule desquelles la présence de fonctions chimiques, considérées comme devant être inactives, avait pu faire négliger de telles études.

(*) Séance du 13 mars 1961.

(1) A. Lacassagne, N. P. Buu-Hoï et F. Zajdela, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1477.

(2) N. P. Buu-Hoï et D. Lavit, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 75, 1956, p. 1194; 76, 1957, p. 200 et 321.

(3) H. Schmidt, *Chem. Ztg.*, 81, 1957, p. 603.

(4) O. Chalvet, R. Daudel et C. Moser, *Cancer Research*, 18, 1958, p. 1033.

(5) O. Chalvet et C. Moser, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1825.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Caractérisation variationnelle d'une somme de valeurs propres consécutives; généralisation d'inégalités de Pólya-Schiffer et de Weyl.* Note (*) de M. **Joseph Hersch**, présentée par M. Paul Montel.

$\lambda_1 \leqq \lambda_2 \leqq \lambda_3 \leqq \ldots$ étant les valeurs propres d'un système vibrant, une propriété extrémale de $\sum_1^n \lambda_i$ et de $\sum_1^n \lambda_i^{-1}$, suggérée par un travail de Pólya-Schiffer [1], est établie et généralisée à $\sum_{k+1}^{k+n} \lambda_i$ et $\sum_{k+1}^{k+n} \lambda_i^{-1}$: d'une part dans le sens de Poincaré, d'autre part dans le sens du « Max-Min » de Courant-Weyl. On établit des inégalités qui se ramènent à celles de Pólya-Schiffer [1] pour $k = 0$ et à celles de Weyl [2] pour $n = 1$.

1. Définition de la « trace de Rayleigh » $\mathrm{TR}[L_n]$ d'un espace linéaire L_n et de sa « trace inverse » $\mathrm{TRinv}[L_n]$. — Nous considérons deux formes quadratiques définies positives $A(v, v)$ et $B(v, v)$ [3] dans un espace vectoriel ou fonctionnel; le quotient de Rayleigh sera $R[v] = A(v, v)/B(v, v)$. On supposera que le début du spectre soit discret.

Étant donné un sous-espace linéaire à n dimensions L_n, choisissons-y n vecteurs $v_1, v_2, \ldots, v_n$ orthogonaux deux à deux *dans la métrique* B : $B(v_i, v_j) = 0$ si $i \neq j$; nous définissons

$$\mathrm{TR}[L_n] = R[v_1] + R[v_2] + \ldots + R[v_n]. \tag{1}$$

C'est la trace de la matrice induite par A *dans* L_n *muni de la métrique* B : la définition est indépendante du choix de $v_1, \ldots, v_n$.

Choisissons dans L_n n vecteurs $w_1, \ldots, w_n$ orthogonaux deux à deux *dans la métrique* A : $A(w_i, w_j) = 0$ si $i \neq j$; nous définissons

$$\mathrm{TRinv}[L_n] = \frac{1}{R[w_1]} + \frac{1}{R[w_2]} + \ldots + \frac{1}{R[w_n]}. \tag{2}$$

C'est la trace de la matrice induite par B *dans* L_n *muni de la métrique* A : définition indépendante du choix de $w_1, \ldots, w_n$.

2. Caractérisation variationnelle de $\sum_1^n \lambda_i$ et de $\sum_1^n \lambda_i^{-1}$. — Nous partons de la définition récurrente des valeurs propres $\lambda_1 \leqq \lambda_2 \leqq \lambda_3 \leqq \ldots$ et des vecteurs propres correspondants $u_1, u_2, u_3, \ldots$:

$$\lambda_1 = \mathrm{Min}_v R[v] = R[u_1]; \qquad \lambda_2 = \mathrm{Min}_{B(u_1, v)=0} R[v] = R[u_2]; \qquad \ldots$$

Quel que soit l'entier $n \geqq 1$,

(3) $$\lambda_1 + \lambda_2 + \ldots + \lambda_n = \mathrm{Min}_{\text{choix de } L_n} \mathrm{TR}[L_n].$$

En effet, il existe dans tout L_n :
un vecteur v_n B-orthogonal à $u_1, \ldots, u_{n-1}$, donc $R[v_n] \geqq \lambda_n$;
un vecteur v_{n-1} B-orthogonal à $u_1, \ldots, u_{n-2}$ et à v_n, donc $R[v_{n-1}] \geqq \lambda_{n-1}$;
. . . .
un vecteur v_1 B-orthogonal à $v_n, v_{n-1}, \ldots, v_2$, et $R[v_1] \geqq \lambda_1$.

En sommant : $\lambda_1 + \lambda_2 + \ldots + \lambda_n \leqq \mathrm{TR}[L_n]$. D'autre part,

$$\mathrm{TR}[L(u_1, u_2, \ldots, u_n)] = \lambda_1 + \lambda_2 + \ldots + \lambda_n,$$

d'où (3). De même

(4) $$\frac{1}{\lambda_1} + \frac{1}{\lambda_2} + \ldots + \frac{1}{\lambda_n} = \mathrm{Max}_{\text{choix de } L_n} \mathrm{TRinv}[L_n].$$

3. Caractérisation récurrente de $\sum_{k+1}^{k+n} \lambda_i$ et de $\sum_{k+1}^{k+n} \lambda_i^{-1}$:

(5) $$\sum_{k+1}^{k+n} \lambda_i = \mathrm{Min}_{\text{choix de } L_n \text{ B-orthogonal à } L(u_1, \ldots u_k)} \mathrm{TR}[L_n].$$

En effet : Dans tout *tel* L_n, il existe un vecteur v_{k+n} B-orthogonal à $u_1, \ldots, u_{k+n-1}$, donc $R[v_{k+n}] \geqq \lambda_{k+n}$; etc.

(6) $$\sum_{k+1}^{k+n} \frac{1}{\lambda_i} = \mathrm{Max}_{\text{choix de } L_n \text{ A-orthogonal à } L(u_1, \ldots, u_k)} \mathrm{TRinv}[L_n].$$

4. Caractérisations directes de $\sum_{k+1}^{k+n} \lambda_i$ et $\sum_{k+1}^{k+n} \lambda_i^{-1}$. — 4.1. Propriété extrémale « *de style Poincaré* » :

(7) $$\sum_{k+1}^{k+n} \lambda_i = \mathrm{Min}_{\text{choix de } L_{k+n}} \mathrm{max}_{\text{choix de } L_n \subset L_{k+n}} \mathrm{TR}[L_n];$$

(8) $$\sum_{k+1}^{k+n} \frac{1}{\lambda_i} = \mathrm{Max}_{\text{choix de } L_{k+n}} \mathrm{min}_{\text{choix de } L_n \subset L_{k+n}} \mathrm{TRinv}[L_n].$$

4.2. Propriété extrémale « *de style Courant-Weyl* » :

(9) $$\sum_{k+1}^{k+n} \lambda_i = \mathrm{Max}_{\text{choix de } L_k} \mathrm{Min}_{\text{choix de } L_n \text{ B-orthogonal à } L_k} \mathrm{TR}[L_n];$$

(10) $$\sum_{k+1}^{k+n} \frac{1}{\lambda_i} = \mathrm{Min}_{\text{choix de } L_k} \mathrm{Max}_{\text{choix de } L_n \text{ A-orthogonal à } L_k} \mathrm{TRinv}[L_n].$$

5. Inégalités généralisant a la fois celles de Pólya-Schiffer ([1]) : et celles de Weyl ([2]). — 5.1. *Equation du type de Schrödinger* : $\Delta u + [\lambda - W(x, y, z)]\, u = 0$ avec certaines conditions fixes aux limites;

$$R^{(W)}[v] = \frac{D(v) + \iiint W v^2\, d\tau}{\iiint v^2\, d\tau},$$

où $d\tau$ est l'élément de volume et $D(v)$ l'intégrale de Dirichlet.

$$(11) \qquad \sum_{i=1}^{n} \left(\lambda_{k_1+i}^{(W_1)} + \lambda_{k_2+i}^{(W_2)} - 2\lambda_{k_1+k_2+i}^{[(W_1+W_2)/2]}\right) \leqq 0 \qquad (k_1 \geqq 0,\ k_2 \geqq 0,\ n \geqq 1).$$

Démonstration. — Appelons $\tilde{u}_1, \tilde{u}_2, \tilde{u}_3, \ldots$ les fonctions propres pour $\tilde{W}(x, y, z) = (W_1 + W_2)/2$; dans $L(\tilde{u}_1, \ldots, \tilde{u}_{k_1+k_2+n})$, il existe un L_n orthogonal à la fois à $L(u_1^{(W_1)}, \ldots, u_{k_1}^{(W_1)})$ et à $L(u_1^{(W_2)}, \ldots, u_{k_2}^{(W_2)})$; d'où, en vertu du paragraphe 3,

$$\sum_{k_1+1}^{k_1+n} \lambda_i^{(W_1)} + \sum_{k_2+1}^{k_2+n} \lambda_i^{(W_2)} \leqq TR^{(W_1)}[L_n] + TR^{(W_2)}[L_n] = 2TR^{(\tilde{W})}[L_n] \leqq 2 \sum_{k_1+k_2+1}^{k_1+k_2+n} \lambda_i^{(\tilde{W})}.$$

Pour $k_1 = k_2 = 0$, nous avons une inégalité de convexité du type de Pólya-Schiffer ([1]); pour $n = 1$, nous avons une inégalité du type de Weyl ([2]).

5.2. *Système vibrant inhomogène* : $\mathfrak{L}[u] - \lambda\rho(x, y, \ldots)u = 0$ avec certaines conditions fixes sur le contour, et la densité de masse $\rho \geqq 0$. (Ici $\mathfrak{L}$ est un opérateur différentiel linéaire self-adjoint). Le quotient de Rayleigh est $R^{(\rho)}[v] = \int v \mathfrak{L}[v]\, d\tau \Big/ \int \rho v^2\, d\tau$.

$$(12) \qquad \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{1}{\lambda_{k_1+i}^{(\rho_1)}} + \frac{1}{\lambda_{k_2+i}^{(\rho_2)}} + \ldots + \frac{1}{\lambda_{k_N+i}^{(\rho_N)}} - \frac{1}{\lambda_{k_1+k_2+\ldots+k_N+i}^{(\rho_1+\rho_2+\ldots+\rho_N)}} \right) \geqq 0.$$

Pour $N = 2$ et $k_1 = k_2 = 0$, on a une inégalité de convexité du type de Pólya-Schiffer ([1]); pour $n = 1$, on a une inégalité du type de Weyl ([2]). Si $k_1 = k_2 = \ldots = k_N = 0$ et $n = \infty$, on a l'égalité; nous y reviendrons.

(*) Séance du 6 mars 1961.

([1]) G. Pólya et M. Schiffer, *J. Anal. Math.*, 3 (2e partie), 1953-1954, p. 245-345, notamment p. 286-290.

([2]) H. Weyl, *Math. Ann.*, 71, 1912, p. 441-479, notamment p. 445; *voir* aussi J. Hersch, *Propriétés de convexité du type de Weyl pour des problèmes de vibration et d'équilibre*, à paraître dans *Z. A. M. P.*

([3]) Nous supposons toujours B définie positive; les relations (1), (3), (5), (7), (9), (11) restent valables si A, bien qu'indéfinie, n'a qu'un nombre fini de valeurs propres négatives.

(*Institut Battelle, Genève* et *École Polytechnique Fédérale, Zurich.*)

ANALYSE FONCTIONNELLE. — *Sur une classe étendue d'équations fonctionnelles.* (*) Note de MM. **Dragoslav S. Mitrinovic** et **Dragomir Djoković**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Résolution d'une équation fonctionnelle dont un cas particulier a retenu l'attention de MM. Kurepa et Erdös.

Notations. — 1° Par $f(t_1, t_2, \ldots, t_{n-1})$ est désignée une fonction réelle des variables réelles $t_1, t_2, \ldots, t_{n-1}$.

2°
$$\begin{aligned} & S_{n-1}^{t_1, t_2, \ldots, t_{n-1}, t_n} f(t_1, t_2, \ldots, t_{n-1}) \\ & \equiv (-1)^{n-1} f(t_1, t_2, \ldots, t_{n-1}) - f(t_2, t_3, \ldots, t_n) \\ & \quad + \sum_{k=1}^{n-1} (-1)^{k+1} f(t_1, t_2, \ldots, t_k + t_{k+1}, \ldots, t_{n-1}, t_n). \end{aligned}$$

Théorème 1. — *On a*

$$S_n^{t_1, t_2, \ldots, t_{n+1}} S_{n-1}^{t_1, t_2, \ldots, t_n} f(t_1, t_2, \ldots, t_{n-1}) = 0.$$

Théorème 2. — *L'équation fonctionnelle*

(1) $$S_n^{x_1, x_2, \ldots, x_{n+1}} f(x_1, x_2, \ldots, x_n) = 0 \qquad (n = 2, 3, 4, \ldots)$$

a comme solutions toutes les fonctions

(2) $$f(t_1, t_2, \ldots, t_n) = S_{n-1}^{t_1, t_2, \ldots, t_n} F(t_1, t_2, \ldots, t_{n-1}),$$

où F *désigne une fonction quelconque des variables mises en évidence.*

Théorème 3. — *Dans l'ensemble de toutes les fonctions dérivables, la solution* (2) *de l'équation* (1) *est la solution générale.*

Théorème 4. — *Si* $x_k \in E$, *où* E *est un ensemble muni d'une opération interne* $\circ$ *qui est associative, et si les valeurs des fonctions qu'on y considère appartiennent à un groupe abélien additif, la solution de l'équation fonctionnelle*

$$\begin{aligned} & (-1)^n f(x_1, x_2, \ldots, x_n) - f(x_2, x_3, \ldots, x_{n+1}) \\ & \quad + \sum_{k=1}^{n} (-1)^{k+1} f(x_1, x_2, \ldots, x_k \circ x_{k+1}, \ldots, x_{n+1}) = 0 \end{aligned}$$

admet la forme suivante :

$$\begin{aligned} f(t_1, t_2, \ldots, t_n) = & (-1)^{n-1} F(t_1, t_2, \ldots, t_{n-1}) - F(t_2, t_3, \ldots, t_n) \\ & + \sum_{k=1}^{n-1} (-1)^{k+1} F(t_1, t_2, \ldots, t_k \circ t_{k+1}, \ldots, t_n), \end{aligned}$$

où F *est une fonction arbitraire des arguments indiqués.*

Dans une étude qui paraîtra ailleurs les théorèmes 1-4 seront démontrés et, en outre, on indiquera d'autres équations fonctionnelles se rattachant à l'équation (1).

Cas particuliers. — Si $n = 2, 3, 4$, on a respectivement

$$(3)\qquad S_2^{x_1, x_2, x_3} f(x_1, x_2) \equiv f(x_1, x_2) - f(x_2, x_3) + f(x_1 + x_2, x_3) - f(x_1, x_2 + x_3) = 0,$$

$$(4)\qquad S_3^{x_1, x_2, x_3, x_4} f(x_1, x_2, x_3) \equiv - f(x_1, x_2, x_3) - f(x_2, x_3, x_4) + f(x_1 + x_2, x_3, x_4) - f(x_1, x_2 + x_3, x_4) + f(x_1, x_2, x_3 + x_4) = 0,$$

$$(5)\qquad S_4^{x_1, x_2, x_3, x_4, x_5} f(x_1, x_2, x_3, x_4) \equiv f(x_1, x_2, x_3, x_4) - f(x_2, x_3, x_4, x_5) + f(x_1 + x_2, x_3, x_4, x_5) - f(x_1, x_2 + x_3, x_4, x_5) + f(x_1, x_2, x_3 + x_4, x_5) - f(x_1, x_2, x_3, x_4 + x_5) = 0.$$

Les solutions des équations (3), (4), (5) sont respectivement :

$$f(t_1, t_2) \equiv S_1^{t_1, t_2} F(t_1) = F(t_1 + t_2) - F(t_1) - F(t_2),$$

$$f(t_1, t_2, t_3) \equiv S_2^{t_1, t_2, t_3} F(t_1, t_2) = F(t_1, t_2) - F(t_2, t_3) + F(t_1 + t_2, t_3) - F(t_1, t_2 + t_3),$$

$$f(t_1, t_2, t_3, t_4) \equiv S_3^{t_1, t_2, t_3, t_4} F(t_1, t_2, t_3) = - F(t_1, t_2, t_3) - F(t_2, t_3, t_4) + F(t_1 + t_2, t_3, t_4) - F(t_1, t_2 + t_3, t_4) + F(t_1, t_2, t_3 + t_4).$$

Les équations (3), (4), (5), résolues par S. Kurepa [1] et J. Erdös [2], sont des cas particuliers de l'équation (1).

(*) Séance du 13 mars 1961.

(1) S. Kurepa, *Glasnik matematičko-fizički i astronomski*; serija II, 11, 1956, p. 3-5.

(2) J. Erdös, *Glasnik matematićko-fizićki i astronomski*, serija II, 14, 1959, p. 3-5.

(Département mathématique, Faculté d'Électrotechnique, Belgrade, Yougoslavie.)

CALCUL NUMÉRIQUE. — *Intégration numérique par les méthodes de Runge Kutta des équations intégrales et intégrodifférentielles du type Volterra. Cas général.* Note (*) de M. **Pierre Pouzet**, présentée par M. Joseph Pérès.

Nous nous intéressons aux équations du type Volterra de seconde espèce de la forme très générale suivante :

équation intégrale :

$$\varphi(x) = \mathrm{F}\left[x, \int_{x_0}^{x} \mathrm{G}[x, s, \varphi(s)]\, ds\right],$$

où $\mathrm{F}[x, y]$, $\mathrm{G}(x, s, t)$ sont des fonctions régulières;

équation intégrodifférentielle :

$$\varphi^{(p)}(x) = \mathrm{F}\left[x, \varphi(x), \varphi'(x), \ldots, \varphi^{(p-1)}(x), \int_{x_0}^{x} \mathrm{G}[x, s, \varphi(s), \varphi'(s), \ldots, \varphi^{(p)}(s)]\, ds\right],$$

$\varphi^{(p-k)}(x)$ étant connu en x_0 pour $k = 1, 2, \ldots, p$;

$\mathrm{F}[x, y_1, y_2, \ldots, y_p, z]$ et $\mathrm{G}[x, s, t_1, t_2, \ldots, t_{p+1}]$ étant des fonctions régulières.

Les méthodes exposées dans deux précédentes Notes ([1]), ([2]) pour le traitement numérique des équations particulières obtenues en prenant, pour l'équation intégrale $\mathrm{F}[x, y] = f(x) + y$, pour l'équation intégro-différentielle $\mathrm{F}[x, y_1, y_2, \ldots, y_p, z] = \mathrm{F}_1[x, y_1, \ldots, y_p] + z$ sont applicables au cas général et les résultats mentionnés s'étendent sans restriction.

Les formules à pas séparés de Runge Kutta sont les suivantes :

Équations intégrales. — Nous prenons :

Pour $\alpha = 0$, si $r \geqq 1$:

$$\varphi_0(x_r) = \varphi_q(x_{r-1});$$

si $r = 0$:

$$\varphi_0(x_0) = \mathrm{F}[x_0, 0].$$

Pour $\alpha = 1, 2, \ldots, q$:

$$\varphi_\alpha(x_r) = \mathrm{F}\left[x_r + \theta_\alpha h, \psi(x_r + \theta_\alpha h, x_r) + h\sum_{\beta=0}^{\alpha-1} \mathrm{A}_{\alpha\beta}\mathrm{G}[x_r + \theta_\alpha h, x_r + \theta_\beta h, \varphi_\beta(x_r)]\right],$$

où

$$\psi(x, x_r) = h\sum_{j=0}^{r-1}\sum_{\beta=0}^{q-1} \mathrm{A}_{q\beta}\mathrm{G}[x, x_j + \theta_\beta h, \varphi_\beta(x_j)] \quad \text{si} \quad r \geqq 1,$$

$$\psi(x, x_0) = 0 \quad \text{si} \quad r = 0;$$

$\varphi_q(x_r)$ est une approximation d'ordre q de $\varphi(x_{r+1})$ au sens de Runge Kutta.

Pour q donné, les θ_α et $\mathrm{A}_{\alpha\beta}$ sont les mêmes que ceux de la précédente Note ([1]) et les mêmes systèmes d'équations conduisent pour ces coefficients aux mêmes valeurs numériques.

Équations intégrodifférentielles. — Nous posons :

Pour $\alpha = 0$, si $r \geqq 1$ et $0 \leqq k \leqq p$:

$$\varphi_0^{(p-k)}(x_r) = \varphi_q^{(p-k)}(x_{r-1});$$

si $r = 0$ et $1 \leqq k \leqq p$:

$$\varphi_0^{(p-k)}(x_0) = \varphi_q^{(p-k)}(x_{-1}) = \varphi^{(p-k)}(x_0) \quad \text{donné};$$

si $r = 0$ et $k = 0$:

$$\varphi_0^{(p)}(x_0) = F[x_0, \varphi(x_0), \ldots, \varphi^{(p-1)}(x_0), 0].$$

Pour $\alpha = 1, 2, \ldots, q$; si $k = 0$:

$$\varphi_\alpha^{(p)}(x_r) = F\Bigg[x_r + \theta_\alpha h, \varphi_\alpha(x_r), \ldots, \varphi_\alpha^{(p-1)}(x_r), \psi(x_r + \theta_\alpha h, x_r) + h\sum_{\beta=0}^{\alpha-1} A_{\alpha\beta} G[x_r + \theta_\alpha h, x_r + \theta_\beta h, \varphi_\beta(x_r), \ldots, \varphi_\beta^{(p-1)}(x_r), \varphi_\beta^{(p)}(x_r)]\Bigg];$$

si $1 \leqq k \leqq p$:

$$\varphi_\alpha^{(p-k)}(x_r) = \sum_{j=0}^{k-1} \frac{h^j \theta_\alpha^j}{j!} \varphi_q^{(p-k+j)}(x_{r-1}) + \frac{h^k}{k!} \sum_{\beta=0}^{\alpha-1} H_{\alpha\beta}^{(k)} \varphi_\beta^{(p)}(x_r),$$

avec

$$\psi(x, x_r) = h \sum_{i=0}^{r-1} \sum_{\beta=0}^{q-1} A_{q\beta} G[x, x_i + \theta_\beta h, \varphi_\beta(x_i), \ldots, \varphi_\beta^{(p)}(x_i)] \quad \text{si} \quad r \geqq 1;$$

$$\psi(x, x_0) = 0 \quad \text{si} \quad r = 0.$$

Pour un q donné, θ_α, $A_{\alpha\beta}$, $H_{\alpha\beta}^{(k)}$ sont les mêmes que ceux de la précédente Note ([2]) ($H_{\alpha\beta}^{(1)} = A_{\alpha\beta}$, $H_{\alpha\beta}^{(2)} = B_{\alpha\beta}$, $H_{\alpha\beta}^{(3)} = C_{\alpha\beta}$) et les mêmes systèmes d'équations conduisent pour ces coefficients aux mêmes valeurs numériques.

Au sens de Runge Kutta, $\varphi_q^{(p)}(x_r)$, $\varphi_q^{(p-1)}(x_r)$ sont des approximations d'ordre q de $\varphi^{(p)}(x_r + h)$, $\varphi^{(p-1)}(x_r + h)$ respectivement, $\varphi_q^{(p-k)}(x_r)$ étant une approximation d'ordre $\leqq q + k - 1$ de $\varphi^{(p+k)}(x_r + h)$ $(2 \leqq k \leqq p)$.

Par rapport aux précédentes Notes on a précisé q' en choisissant $q' = q - 1$, ce qui conduit à prendre $B_\beta = A_{q\beta}$.

Remarque. — La méthode précédente s'étend aux équations intégro-différentielles de la forme

$$\varphi^{(p)}(x) = F\left[x, \varphi(x), \varphi'(x), \ldots, \varphi^{(p-1)}(x), \int_{x_0}^{x} G_1[x, \varphi(x), \ldots, \varphi^{(p-1)}(x), s, \varphi(s), \ldots, \varphi^{(p)}(s)]\, ds\right].$$

Les formules d'intégration se déduisent formellement des précédentes en posant

$$G[x, s, \varphi(s), \ldots, \varphi^{(p)}(s)] = G_1[x, \varphi(x), \ldots, \varphi^{(p-1)}(x), s, \varphi(s), \ldots, \varphi^{(p)}(s)]$$

et en prenant pour $x = x_r + \theta_\alpha h$:

$$\varphi^{(p-j)}(x_r + \theta_\alpha h) = \varphi_\alpha^{(p-j)}(x_r) \qquad (j = 1, 2, \ldots, p).$$

(*) Séance du 6 mars 1961.

([1]) P. Pouzet, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3101.

([2]) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3269.

CALCUL NUMÉRIQUE. — *Extension de la méthode de Jacobi à la réduction d'une matrice non symétrique. Détermination des parties réelles des valeurs propres.* Note de M. **Jacques Duleau**, présentée par M. Joseph Pérès.

Nous effectuons sur une matrice réelle une suite de transformations généralisant les rotations de Jacobi. Nous obtenons ainsi une matrice arbitrairement voisine d'une autre, qui répond à des conditions particulières et sur laquelle les parties réelles des valeurs propres sont en évidence.

1. Nous dirons qu'une matrice réelle $L = (l_{ij})$ est *quasi antidiagonale* si elle vérifie les conditions suivantes :

$$l_{ij} + l_{ji} = 0 \qquad (i \neq j), \tag{1}$$

$$(l_{jj} - l_{ii})(l_{ji} - l_{ij}) = 0 \qquad (i, j \text{ quelconques}). \tag{2}$$

Les éléments l_{ii} représentent les parties réelles des valeurs propres. La matrice se « décompose » en matrices élémentaires pour chacune desquelles les l_{ii} sont égaux entre eux.

Partant d'une matrice réelle quelconque A d'ordre n, au moyen d'une suite de transformations, la matrice obtenue peut être rendue arbitrairement voisine d'une matrice quasi antidiagonale. Indiquons la forme de ces transformations : étant donnés deux entiers p, $q \leqq n$ et deux nombres réels α, Δ, considérons la matrice $M(p, q, \alpha, \Delta) = (m_{ii})$ définie par

$$\begin{aligned} &m_{ij} = 0 \quad \text{pour} \quad i \neq j \quad (i \text{ et } j \neq p, q), \\ &m_{ii} = 1 \quad \text{pour} \quad i \neq p, q, \\ &m_{pp} = \cos(\alpha - \Delta), \qquad m_{pq} = \sin(\alpha - \Delta), \\ &m_{qp} = -\sin(\alpha + \Delta), \qquad m_{qq} = \cos(\alpha + \Delta). \end{aligned}$$

Désignons par $B' = (b'_{ij})$ la « transformée » de B par M, à savoir

$$B' = M^{-1}(p, q, \alpha, \Delta).B.M(p, q, \alpha, \Delta), \tag{3}$$

qui existe pourvu que $|M(p, q, \alpha, \Delta)| = \cos 2\Delta \neq 0$.

D'autre part, à toute matrice $C = (c_{ij})$ d'ordre n, associons les sommes

$$\sigma(C) = \sum_{i<j} (c_{ij} - c_{ji})^2, \qquad s(C) = \sum_{i<j} (c_{ij} + c_{ji})^2.$$

B, p, q étant donnés, on constate que $\sigma(B')$ ne dépend pas de α. Pour que cette somme soit minimale, Δ doit vérifier une équation du quatrième degré en $x = \sin 2\Delta$. Le minimum est toujours atteint pour une racine $x_m(p, q, B)$ et est au plus égal à $\sigma(B)$. Si au contraire B, Δ, p, q sont donnés, $s(B')$ est minimale lorsque α vérifie l'équation

$$\operatorname{tg} 2\alpha = \frac{b_{pq} + b_{qp}}{b_{qq} - b_{pp} + x(b_{pq} - b_{qp})}. \tag{4}$$

Pour effectuer les itérations, p et q seront choisis comme il est indiqué plus loin; si B est la matrice qu'on transforme, on prendra $x = x_\mu = \sin 2\Delta_\mu$ du signe de x_m, avec $|x_\mu| = \min\left(\sqrt{3}/2,\ x_m(p,\ q,\ \mathrm{B})\right)$; $\alpha = \alpha_\mu$ sera donné par (4) avec $x = x_\mu$. Nous écrirons

$$\mathrm{M}(p,\ q,\ \alpha_\mu,\ \Delta_\mu) = \mathrm{M}(p,\ q,\ \mathrm{B}),$$

et nous poserons

$$\mathrm{B}'(p,\ q) = \mathrm{M}^{-1}(p,\ q,\ \mathrm{B}).\mathrm{B}.\mathrm{M}(p,\ q,\ \mathrm{B}).$$

2. Précisons les choix de p_ρ, q_ρ, valeurs de p, q pour la $\rho^{\text{ième}}$ transformation.

Étant donnée une matrice quelconque $\mathrm{C} = (c_{ij})$ d'ordre n, désignons par S(C) la norme euclidienne de C, et posons

$$u_{ij}(\mathrm{C}) = (c_{jj} - c_{ii})(c_{ij} - c_{ji}), \qquad v_{ij}(\mathrm{C}) = u_{ij}(\mathrm{C}) + \sum_{k \neq i, j} (c_{ik} c_{jk} - c_{ki} c_{kj}).$$

Entre les couples $(i,\ j)$ tels que $i \neq j$, $i \leqq n$, $j \leqq n$, établissons une fois pour toutes un ordre cyclique quelconque $\mathcal{C}$.

La transformation $\mathrm{M}(p_{\rho-1},\ q_{\rho-1},\ \mathrm{A}^{\rho-1})$ ayant donné une matrice $\mathrm{A}^\rho = (a_{ij}^\rho)$, considérons les inégalités

$$(5) \qquad |v_{ij}(\mathrm{A}^\rho)| \leqq k_1 \varepsilon^2, \qquad (a_{ij}^\rho + a_{ji}^\rho)^2 \leqq k_2 \varepsilon^2,$$

où k_1 et k_2 sont des constantes, et ε un nombre positif.

Nous prendrons pour $(p_\rho,\ q_\rho)$ le premier couple d'indices $(i,\ j)$ (s'il existe) qui suit $(p_\rho,\ q_\rho)$ dans l'ordre cyclique $\mathcal{C}$ pour lequel l'une au moins des deux inégalités (5) n'est pas vérifiée. S'il n'existe pas, nous arrêtons le processus d'itération, Dans ces conditions, nous démontrons le

Théorème. — *Les inégalités*

$$(a_{ij}^\rho + a_{ji}^\rho)^2 < \varepsilon, \qquad |(a_{jj}^\rho - a_{ii}^\rho)(a_{ji}^\rho - a_{ij}^\rho)| < \varepsilon, \qquad (i,\ j \leqq n),$$

sont vérifiées, soit avant l'arrêt du processus, soit à partir de $\rho > k/\varepsilon^\sigma$, *$k$ ne dépendant que de* A.

3. Notons qu'il existe au moins une suite extraite de la suite A^ρ qui est convergente, les a_{ij}^ρ étant bornés. Chacune des matrices-limites ainsi obtenues est alors *quasi antidiagonale*, les égalités (1) et (2) étant vérifiées. Mais cette matrice limite n'a pas toujours les mêmes diviseurs élémentaires que les matrices de la suite.

Dans une prochaine publication, nous indiquerons une démonstration du théorème ci-dessus, ainsi qu'un procédé itératif qui nous paraît devoir conduire aux parties imaginaires des valeurs propres. Nous donnerons également des précisions sur l'application pratique de la méthode, qui semble converger beaucoup plus rapidement qu'il ne résulterait du théorème ci-dessus.

CALCUL DES PROBABILITÉS ET ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les fonctions presque périodiques des classes B_p de Besicovitch.* Note (*) de M. **Albert Tortrat**, présentée par M. Joseph Pérès.

Les propriétés ergodiques du tore de dimension n et le théorème de Birkhoff pour un flux sur un tore de dimension dénombrable entraînent la convergence faible ($T \to \infty$) des répartitions sur (o, T) des valeurs de $f \in B_p$, et des théorèmes d'existence (à partir de séries de Fourier) et de classement (par rapport à la répartition limite) de telles fonctions.

1. Rappelons les propriétés connues que nous utilisons :

Définition : $f \in B_p$ s'il existe des polynomes trigonométriques $\sigma_N(t)$, tels que

$$\|f - \sigma_N\|_p \underset{N \to \infty}{\longrightarrow} 0, \tag{1}$$

avec

$$[\|g\|_p]^p = \overline{\lim_{T \to \infty}} \frac{1}{T} \int_0^T |g(t)|^p \, dt \qquad (p \geq 1). \tag{2}$$

On montre très facilement qu'à toute f de B_p est associée une série de Fourier :

$$\sum_1^\infty \alpha_k e^{i\xi_k t}. \tag{3}$$

De la suite des nombres réels ξ_k on peut extraire une base : les ξ d'indices $i \in I$ sont linéairement indépendants, tandis que les autres, ξ_j, $j \notin I$, s'expriment linéairement en fonction des ξ_i, $i < j$:

$$\xi_j = \sum_{i<j} r_i^{(j)} \xi_i \qquad (r_i^{(j)} \text{ rationnels}). \tag{4}$$

La base (ensemble des ξ_i) est dite entière si tous les $r_k^{(j)}$ sont entiers; nous dirons les ξ_k indépendants s'il n'y a aucun ξ_j.

Un deuxième point fondamental, et moins facile, est qu'on peut choisir des σ_N dont les exposants sont des ξ de (3) [alors qu'*a priori* (1) implique que les ξ de (3) sont des exposants communs à tous les σ_N sauf un nombre fini, variable avec ξ, d'entre eux]. On peut donc écrire

$$\sigma_N(t) = \sum_{\text{finie}} d_k^{(N)} \alpha_k e^{i\xi_k t}. \tag{5}$$

L'expression détaillée des $\sigma_N(t)$ comme polynomes de Bochner-Fejer ne dépendant en quelque sorte que des ξ (c'est-à-dire $d_k^{(N)}$ indépendant des α) est intéressante mais non nécessaire.

2. Soit $\mathcal{T}$ le tore produit cartésien des intervalles $0 \leq x_i < 2\pi$, $i \in I$, ν la mesure uniforme sur $\mathcal{T}$: si les X_i, $i \in I$, sont des variables aléatoires indépendantes uniformément réparties sur $[0, 2\pi]$, $\mathcal{T}$ est l'espace de représentation de la suite de ces variables. P est le point de coordonnées x_i, P_n sa projection sur le tore $\mathcal{T}_n$ de dimension finie (coordonnées x_i, $i \leq n$). Les formules

$$x_i \equiv x_i^{(0)} + \xi_i t \qquad (\text{mod. } 2\pi) \tag{6}$$

définissent un flux, faiblement mesurable et invariant la mesure, sur $\mathcal{T}$ ou sur chaque $\mathcal{T}_n$: $P_0 \to P_{0,t}$; pour $P_0 = 0$, nous écrivons $0 \to P_t$. Sur $\mathcal{T}$ sont définies les variables X_j, $j \notin I$ [*cf.* (4)] et Z_N [*cf.* (5)];

$$X_j \equiv \sum_{i<j} r_i^{(j)} X_i \qquad (\text{mod. } 2\pi), \tag{7}$$

$$Z_N = \sum d_k^{(N)} \alpha_k e^{iX_k}, \qquad \sigma_N(t) = Z_t(P_N). \tag{8}$$

Z_N est en fait définie sur $\mathcal{T}_n$, c'est-à-dire ne dépend que des X_i, $i \leq n$ [(5) fait intervenir un nombre fini des ξ_j dépendants des ξ_i, $i \leq n$], n augmente avec N.

Désignons par μ_T, $\mu_{N,T}$ les répartitions ou mesures dans le plan complexe Π définies par les applications $f(t)$ et $\sigma_N(t)$ de $[0, T]$ dans Π (avec la mesure relative uniforme sur $[0, T]$), par μ_N la répartition de la variable Z_N, par Σ_T, Σ_N les supports (fermés) correspondants des μ_T, μ_N dans Π.

A. Les propriétés ergodiques de $\mathcal{T}_n$ entraînent :

1° Z_n converge, sur $(\mathcal{T}, \nu)$ en moyenne d'ordre p, vers une limite Z, et en particulier μ_N converge faiblement vers une mesure limite μ.

2° Les distances $(\mu_{N,T}, \mu_N)$ et $(\mu_{N,T}, \mu_T)$ tendent vers zéro lorsque N et $T \to \infty$, donc μ_T converge faiblement vers *la* mesure μ.

B. Le théorème de Birkhoff appliqué au flux $P_0 \to P_{0,t}$ entraîne que :

Pour presque tout P_0, la fonction $f_{P_0}(t) = Z(P_{0,t})$ est une fonction de B_p, de même répartition limite μ. Ainsi lorsque dans (3) on modifie l'argument des α_i ($i \in I$) arbitrairement (c'est-à-dire $\alpha_i \to \alpha_i e^{ix_i^{(0)}}$) et ceux des α_j, $j \notin I$ en conséquence [suivant (4)], on obtient de nouvelles fonctions de B_p, pour presque tout P_0. Ce point semble important, car lorsque $p < 2$ on ne possède pas de critère permettant de reconnaître s'il existe une fonction de B_p de série (3) donnée.

Dans le cas particulier où *la base est entière* et où f est presque périodique au sens de Bohr (classe B_0), Z_N converge uniformément vers Z, donc en ce cas $Z(P_{0,t}) = f_{P_0}(t)$ est également de B_0 *pour tout* P_0. Il semble difficile d'établir par cette méthode un résultat analogue pour toutes les f de B_2, c'est-à-dire de ramener le théorème de Riesz-Fisher pour les séries (3) vérifiant $\Sigma|\alpha_k|^2 < \infty$ (seul critère d'existence connu d'une f de B_p de

série donnée) au théorème de Riesz-Fisher démontrant la complétude de l'espace L_p (ici sur $\mathcal{E}$, ν).

Notons aussi que si $f_1, f_2, \ldots, f_k$ sont k fonctions de B_0, leur répartition simultanée [sur (o, T)], soit μ_T dans un espace R^{2K}, converge faiblement vers une limite μ lorsque $T \to \infty$.

3. *Problème des supports.* — Si Σ est support *de* μ, on a, dans tous les cas, $\Sigma \subset$ fermeture $(\overline{\lim}\, \Sigma_T) = \overline{\overline{\lim}\, \Sigma_T}$.

Si $f \in B_0$, on a

$$\Sigma = \overline{\lim\, \Sigma_T}.$$

Dans le cas général ($f \in B_p$) on ne peut lier de façon plus précise Σ à $\lim \Sigma_T$ car on peut toujours égaler cette limite à Π, pour une fonction $g(t)$ vérifiant $\| g(t) - f(t) \|_p = 0$, g ayant ainsi même série (3) et même μ limite (donc même Σ).

Essayant de lier Σ à Σ_N on a : si les ξ_k sont indépendants, alors $\underline{\lim}\, \Sigma_N$ et $\overline{\lim}\, \Sigma_N$ ont même fermeture Σ. La répartition μ ne dépend alors que des α_k, elle est de révolution dans Π, et $\Sigma = \Pi$ si $\Sigma |\alpha_k| = \infty$. C'est dans le cas contraire une couronne de rayon intérieur $\rho \neq 0$, s'il existe un

$$|\alpha_{k_0}| > \sum_{k \neq k_0} |\alpha_k|.$$

Il est bien connu que dans le cas d'indépendance des ξ, f ne peut être de B_0 que si $\Sigma |\alpha_k| < \infty$.

(*) Séance du 13 mars 1961.

AÉRODYNAMIQUE. — *Phénomènes électrostatiques résultant de la présence de particules solides dans des écoulements aérodynamiques.* Note (*) de M. **Pierre Couvertier**, présentée par M. Henri Villat.

Nous avons constaté que les particules solides habituellement utilisées pour les visualisations (talc, poudre d'aluminium, etc.) se chargent par triboélectricité au cours de leur déplacement.

Ce phénomène prend naissance dans l'émetteur où les particules, brassées par un courant d'air, se choquent entre elles et heurtent les parois du réservoir et des sondes d'émission.

Lorsque le nuage de particules s'écoule autour d'une maquette, dans une soufflerie, certaines d'entre elles sont captées par l'obstacle qui se charge d'électricité par l'apport de charges successives.

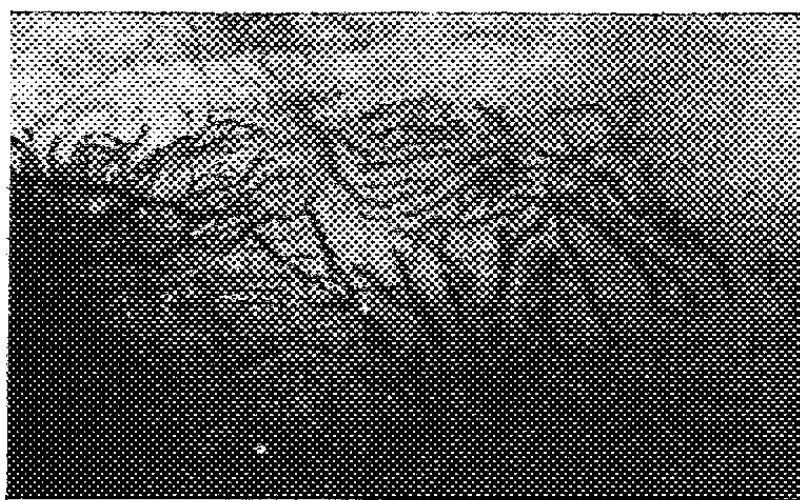


Fig. 1.

S'il s'agit d'une maquette en métal, isolée du sol par son support, ou bien d'une maquette réalisée en matière isolante (plexiglas, ébonite, matière plastique, etc.) elle est entourée d'un champ électrostatique très intense qui se manifeste par une agitation désordonnée des particules, l'apparition d'effluves et de décharges superficielles visibles dans une semi-obscurité.

La figure 1 montre les traces de ces étincelles glissantes sur les glaces aluminées de la tuyère de la soufflerie.

En utilisant une maquette conductrice, reliée à une prise de terre, les charges s'écoulent immédiatement et l'on évite de superposer un champ électrostatique au champ des vitesses particulaires.

Dans ce dernier montage, en interposant un galvanomètre entre la maquette et le sol, on peut mesurer l'intensité du courant débité et la polarité prise par l'obstacle.

Pour une sphère de laiton de 10 mm de diamètre, placée dans un écoulement de Mach 0,8 on a noté un courant moyen de 30 μA.

La polarité de la sphère était positive avec le talc et négative avec la poudre d'aluminium.

Nous avons mis à profit ce phénomène pour réaliser un générateur électrostatique à transfert de charges par particules solides.

Il se compose d'un ventilateur fonctionnant en circuit fermé en reliant la tubulure de refoulement à celle d'aspiration par un tube de polychlorure de vinyle de 60 mm de diamètre (*fig.* 2).

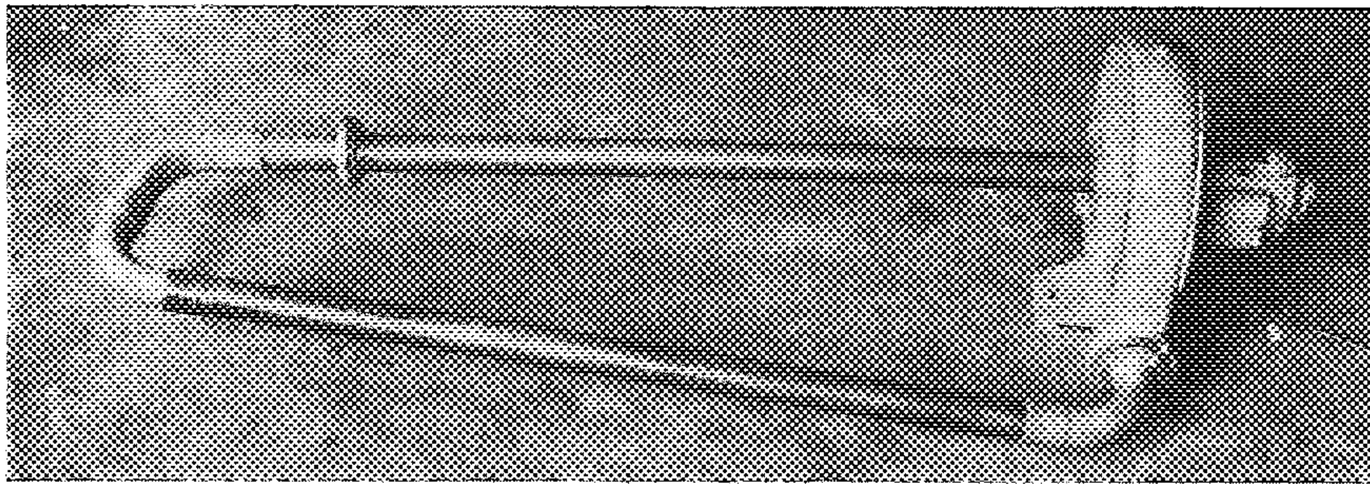


Fig. 2.

Un écran constitué par un grillage à mailles carrées et placé dans le courant d'air, sert à capter les charges des particules mises en suspension; il est relié à un anneau métallique entourant le tube qui, se trouvant rapidement porté à un potentiel élevé, constitue l'accumulateur de charges du générateur électrostatique.

A titre indicatif, signalons qu'avec un ventilateur débitant 8 m³/mn sous une pression de 120 mm de colonne d'eau, nous avons obtenu le passage de décharges électriques dans l'air de 10 cm de longueur entre l'éclateur et le sol.

(*) Séance du 13 mars 1961.

(*Laboratoire de Mécanique des Fluides, Faculté des Sciences, Poitiers.*)

HYDRAULIQUE. — *Application de l'analogie électrique à la détermination des surpressions dans les conduites forcées à caractéristiques multiples.* Note (*) de M. **Jean Piquemal**, transmise par M. Léopold Escande.

Extension de la méthode analogique utilisée pour la détermination des surpressions dans les conduites forcées au cas général des conduites à caractéristiques multiples. Comparaison des résultats ainsi obtenus avec ceux fournis par la méthode graphique de Bergeron.

Dans trois précédentes Notes [1] nous avons exposé les principes généraux de la réalisation d'un simulateur destiné à l'étude et à la détermination, par analogie électrique, des surpressions dans les conduites forcées. Les divers exemples d'application, qui ont été fournis, se rapportent tous à des problèmes posés par une installation hydraulique comportant une conduite à caractéristique unique.

Dans la présente Note, nous nous proposons de montrer comment il est possible d'étendre le champ d'application du simulateur au cas de conduites à plusieurs caractéristiques.

Considérons les portions d'une conduite et d'une ligne électrique situées à la jonction de deux tronçons de caractéristiques différentes (*fig.* 1 et 2).

Une onde incidente, qui se propage dans le premier tronçon, donne naissance à une onde transmise et à une onde réfléchie.

On établit les relations

$$\text{Système hydraulique}\quad \begin{cases} f_1 = \dfrac{\mu - 1}{\mu + 1}\,F_1, \\ F_2 = \dfrac{2\mu}{\mu + 1}\,F_1; \end{cases}$$

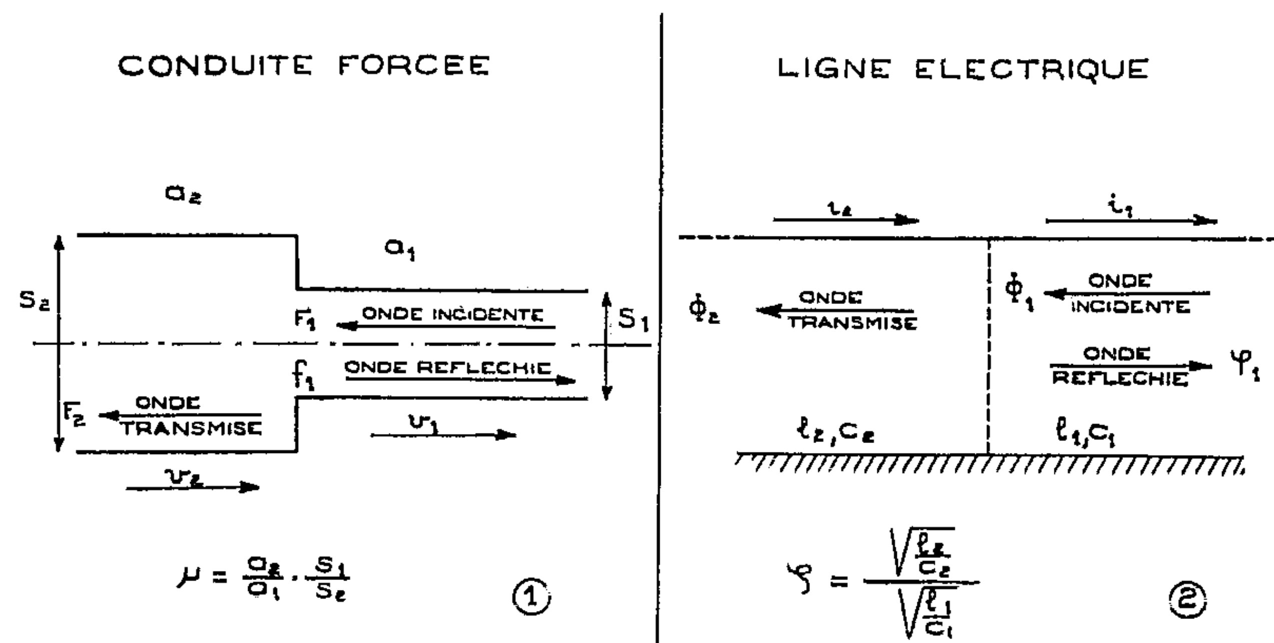
$$\text{Système électrique}\quad \begin{cases} \varphi_1 = \dfrac{\zeta - 1}{\zeta + 1}\,\Phi_1, \\ \Phi_2 = \dfrac{2\zeta}{\zeta + 1}\,\Phi_1; \end{cases}$$

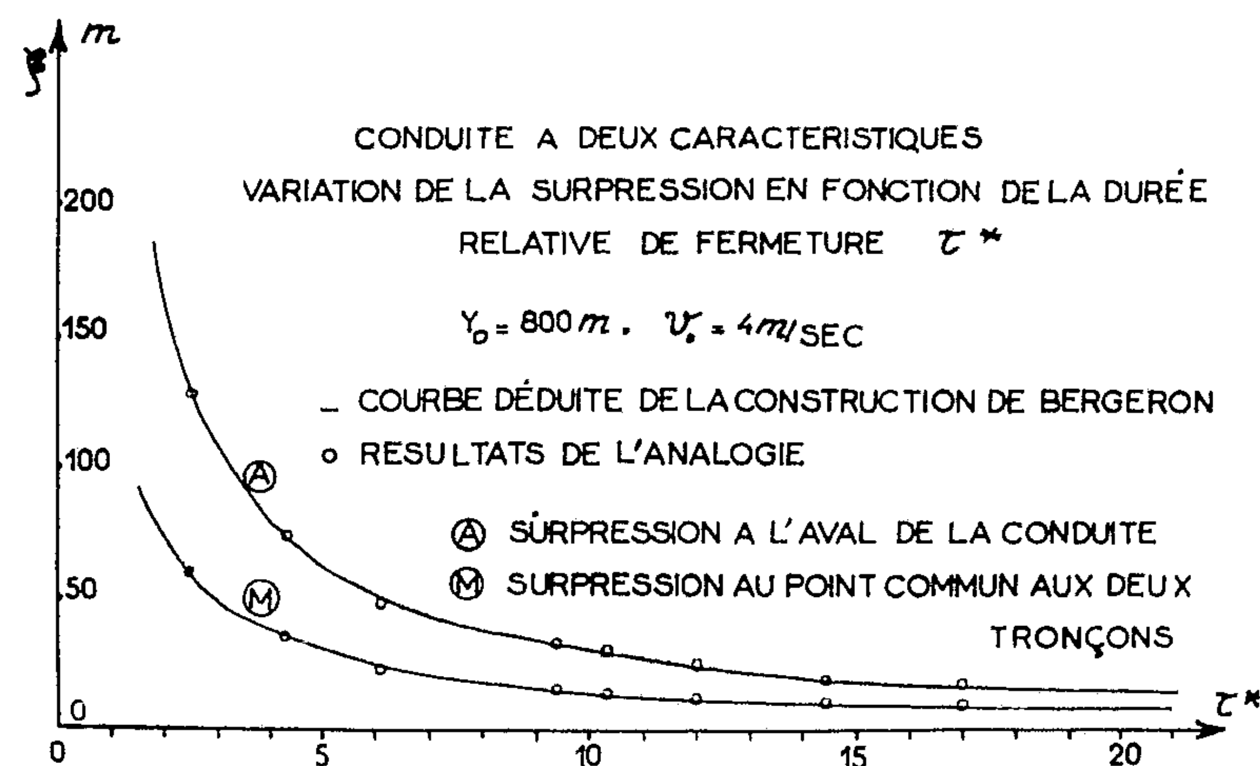
μ et ζ désignent les coefficients de réflexion au changement de caractéristique.

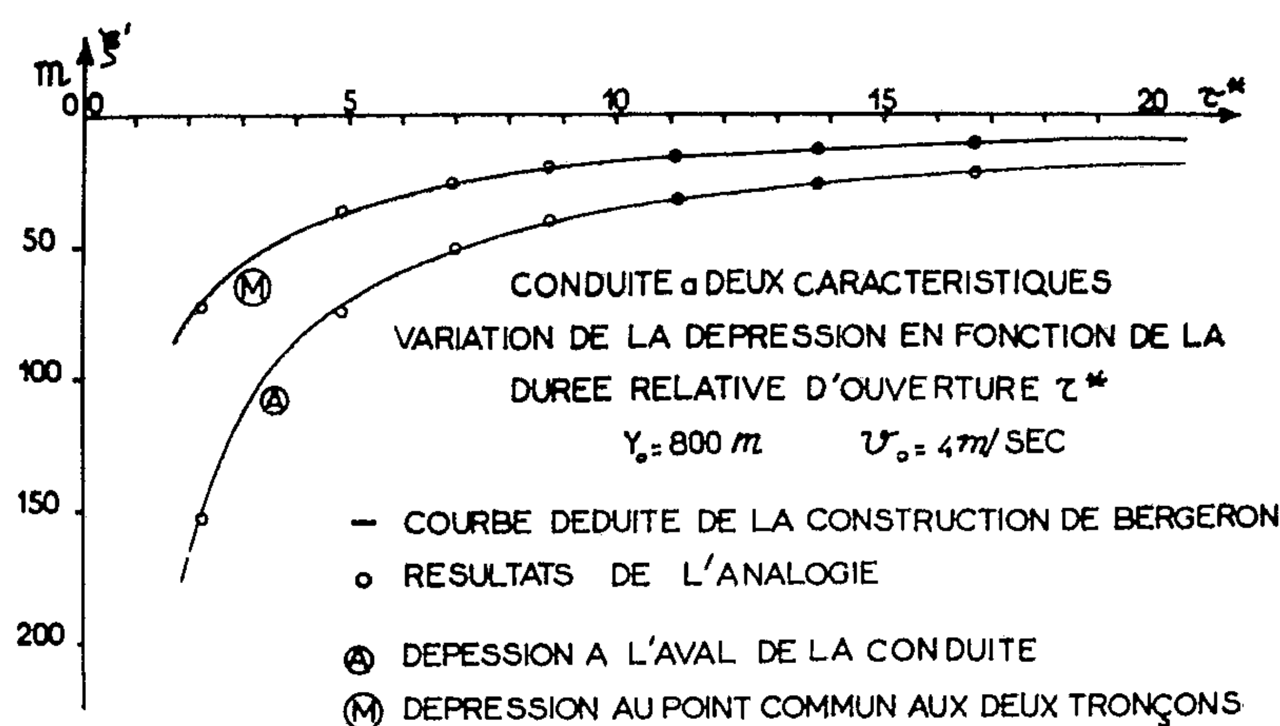
Ces équations, qui s'ajoutent à celles définissant l'analogie dans le cas général, donnent l'amplitude de l'onde réfléchie et de l'onde transmise en fonction de l'onde incidente. Elles imposent une nouvelle condition à réaliser dans l'analogie : l'égalité des coefficients de réflexion du modèle hydraulique et du modèle électrique.

Cependant, sous sa forme générale, l'analogie repose, en particulier sur la correspondance entre la vitesse de l'eau dans la conduite et le courant qui parcourt la ligne électrique qui lui est associée. Or, dans le cas d'une conduite à caractéristiques multiples, la vitesse de l'eau varie suivant le tronçon dans lequel on considère l'écoulement, et, quelle que soit la confi-

guration d'une ligne électrique, le courant en régime permanent est constant sur toute la longueur.







Pour que l'analogie reste possible, il est nécessaire de ramener la conduite étudiée à une conduite dans laquelle la vitesse de l'eau soit la même en tous les points. Cette dernière doit donc avoir une section constante.

Le problème est résolu en associant à la conduite étudiée, qui est composée de N tronçons de sections S_1, S_2, ..., S_N, une conduite fictive de N tronçons de même section S_1.

Les célérités dans les divers tronçons de la conduite fictive sont telles que

$$a'_1 = a_1, \qquad a'_2 = a_2 \frac{S_1}{S_2}, \qquad \ldots, \qquad a'_N = a_N \frac{S_1}{S_N}.$$

D'autre part, les abscisses des points homologues se correspondent, sur les différents tronçons, suivant les relations

$$x'_1 = x_1, \qquad x'_2 = x_2 \frac{S_1}{S_2}, \qquad \ldots, \qquad x'_N = x_N \frac{S_1}{S_N}.$$

Les surpressions enregistrées en deux points ainsi associés sur la conduite réelle et sur la conduite fictive sont identiques.

C'est à cette conduite fictive que correspond le circuit analogique.

Sur les bases que nous venons d'exposer, nous avons entrepris une série d'expériences. Nous citons celles se rapportant à des manœuvres linéaires d'ouverture et de fermeture opérées sur une conduite à deux caractéristiques. Dans l'exemple traité, nous avons établi la variation de la surpression et de la dépression à l'aval de la conduite et au point commun aux deux tronçons en fonction de la durée relative de manœuvre pour une chute $y_0 = 800$ m et une vitesse initiale $v_0 = 4$ m/s.

Nous avons porté sur les mêmes graphiques des figures 3 et 4 les points expérimentaux et ceux fournis par la construction de Bergeron.

La concordance entre les résultats des deux méthodes justifie pleinement l'extension de l'analogie qui confère ainsi toute sa généralité au simulateur.

(*) Séance du 13 mars 1961.

(1) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2421 et 2686; 246, 1958, p. 371; 247, 1958, p. 984.

RELATIVITÉ. — *Sur les équations de mouvement en théorie de Jordan-Thiry.* Note (*) de M. **Pierre Pigeaud**, présentée par M. Joseph Pérès.

On propose un tenseur énergétique pentadimensionnel qui permet d'obtenir les équations classiques du mouvement dans l'hypothèse d'un schéma non chargé.

1. *Présentation du problème.* — La métrique conforme [1] de Mme Hennequin permet d'obtenir en première approximation les potentiels relativistes; la variété quotient V_4 munie de cette métrique semble devoir être assimilée à l'espace-temps. Néanmoins des difficultés subsistent :

a. Avec un tenseur énergétique pentadimensionnel généralisant formellement celui du schéma matière pure, le principe de descente [2], conduit aux équations de mouvement d'une particule non chargée (neutron) :

$$(1.1)\qquad \delta\left(\int \frac{1}{\sqrt{\xi}}\,ds^*\right) = 0, \qquad \text{avec}\quad \xi^2 = -\gamma_{00} \qquad ds^{*2} = \xi\left(\gamma_{ij} - \frac{\gamma_{0i}\gamma_{0j}}{\gamma_{00}}\right) dx^i\,dx^j,$$

le tenseur $\gamma_{\alpha\beta}$ définissant la métrique naturelle de la variété V_5.

La variation étant envisagée dans V_4, la variable temporelle $x^4 = t$ n'étant pas variée, la partie principale de la fonction à rendre extrémale est $L = (1/2)\,V^2 + (4/3)\,U + O\,(1/c^2)$; la présence du coefficient $4/3$ nous empêche de retrouver la fonction de Lagrange.

b. D'autre part, les équations du mouvement d'une particule chargée comportent un potentiel Q relatif à une densité e^2/ρ; ce terme, non interprété, est disproportionné aux autres termes classiques.

Il est clair que l'objection *a* provient du fait que la projection sur V_4 de la trajectoire pentadimensionnelle d'un neutron n'est pas géodésique de la métrique conforme ds^*, ainsi que l'indique la présence du terme $1/\sqrt{\xi}$ dans (1.1).

La seconde approximation des potentiels conformes fournit pourtant un résultat en parfait accord avec celui obtenu en Relativité, soit

$$(1.2)\qquad g^*_{44} = c^2 - 2\,U + \frac{2}{c^2}\,(U^2 - \zeta - Z) + O\left(\frac{1}{c^4}\right),$$

ζ étant exactement le terme relativiste (gravitation pure);

U, potentiel relatif à la densité énergétique m^* évaluée en métrique conforme et identique numériquement à la densité énergétique relativiste

$$(1.3)\qquad \Delta U = -\frac{\chi_0 m^* c^2}{2}, \qquad m^* = \rho\,\frac{dt}{ds^*}\sqrt{-g^*};$$

Z, terme spécifique à la théorie unitaire, est un potentiel relatif à la densité d'énergie électromagnétique $E^2 + H^2$;

Le potentiel surabondant Q s'élimine au cours des calculs.

Cette coïncidence en seconde approximation des potentiels conformes et des potentiels classiques semble prouver « expérimentalement » que l'espace conforme doit jouer le rôle de l'espace-temps. Nous allons essayer de concilier cette exigence avec des équations de mouvement convenables en modifiant la structure du tenseur énergétique dans V_5.

2. *Modification du tenseur énergétique pentadimensionnel.* — Considérons le tenseur $\theta_{\alpha\beta} = r v_\alpha v_\beta - k\gamma_{\alpha\beta}$. Supposons $r = \varphi(k)$, le schéma ainsi décrit est pourvu d'un indice Φ dans V_5; les lignes de courant géodésiques de V_5 (potentiels $\gamma^*_{\alpha\beta} = \Phi^2\gamma_{\alpha\beta}$), satisfaisant à l'intégrale première $\Phi v_0 = h$, se projettent sur V_4 suivant les extrémales de (³) :

(2.1) $$\int\sqrt{1+\frac{h^2}{\Phi^2\xi^2}}\,\frac{\Phi}{\sqrt{\xi}}\,ds^4 + h\beta\varphi, \qquad \varphi = \varphi_i\,dx^i.$$

Examinons le cas non chargé ($h = 0$) la fonction à rendre extrémale dans V_4 se réduit à

(2.2) $$\int\frac{\Phi}{\sqrt{\xi}}\,ds^4.$$

Pour obtenir des trajectoires géodésiques de la métrique conforme il suffirait de pouvoir prendre $\Phi = \sqrt{\xi}$, trois conditions s'imposent :

A. r et k doivent vérifier la relation $dk = rd\left(\mathrm{Log}\sqrt{\xi}\right)$.

B. k doit être d'ordre $1/c^2$ vis-à-vis de r pour pouvoir s'interpréter comme une pression, sa contribution ne perturbera le calcul des potentiels qu'en seconde approximation alors qu'elle intervient de façon essentielle dans les équations du mouvement.

C. Les conditions de raccordement exigent $k = 0$ sur les hypersurfaces séparant dans V_5 les distributions énergétiques (cas intérieur) et les domaines vides (cas extérieur).

Supposons l'existence d'une telle fonction k; la relation $\Phi = \sqrt{\xi}$ implique que les lignes de courant de V_5 sont géodésiques de la métrique conforme de V_5 : $\gamma^*_{\alpha\beta} = \xi\gamma_{\alpha\beta}$. On obtient donc, dans le cas non chargé, l'application du principe de descente entre les géodésiques des variétés riemanniennes V_5 et V_4 munies respectivement de leurs métriques conformes.

D'autre part, l'équation de continuité entraîne la conservation le long d'une ligne de courant de V_4 de la quantité $n' = (r/\Phi)\,v^4\sqrt{\gamma}$; signalons que r se trouve déterminé de deux façons indépendantes : d'une part en exigeant un coefficient de gravitation constant lorsqu'on interprète les équations en métrique conforme de V_4; on constate d'autre part que cette expression de r (soit $r = \chi_0\rho\xi/[1 + (h^2/\xi^3)]$) est la seule permettant d'effacer dans le calcul en seconde approximation de g^*_{44} le terme étranger Q signalé en b et par suite d'obtenir une expression correcte.

Ces deux raisons exposées se trouvent alors en parfait accord avec notre choix de Φ, en effet, si nous interprétons n' en métrique conforme il vient

$$n' = \frac{\chi_0 m^*}{\sqrt{1+\frac{h^2}{\xi^3}}} \tag{2.3}$$

ce qui, dans le cas non chargé, exprime la conservation de la densité énergétique m^*.

3. *Le problème de Schwarzschild en théorie de Jordan-Thiry.* — Nous recherchons le champ de gravitation d'une sphère matérielle fixe composée de couches concentriques homogènes. L'hypothèse de la symétrie sphérique dans V_4 permet, compte tenu de la cylindricité, d'exprimer tout élément variable en fonction de ξ. Les conditions A, B, C, seront satisfaites en prenant (schéma non chargé) :

$$r = \chi_0 \rho \xi, \qquad k = \int_{\xi_0}^{\xi} \frac{\chi \rho}{2} d\xi, \tag{3.1}$$

ξ_0 étant la valeur constante de ξ sur la surface de la sphère.

Le principe des géodésiques se trouvant ainsi vérifié dans l'espace quotient doué de la métrique conforme, nous retrouvons les résultats classiques concernant la trajectoire d'une masse d'épreuve non chargée et en particulier l'expression de l'avance du périhélie, etc.

Le cas d'une sphère chargée de façon homogène se traite de façon analogue, la trajectoire d'une masse d'épreuve chargée sera extrémale dans V_4 de l'intégrale

$$\int \sqrt{1+\frac{h^2}{\xi^3}}\, ds^* + h\beta\varphi.$$

Le pouvoir diélectrique ξ^3 intervient de façon simple.

La solution proposée suggère qu'en théorie unitaire les termes de pression et de pouvoir diélectrique étant étroitement dépendants il n'est pas possible de généraliser exactement le schéma matière pure relativiste, les termes de pression ne pouvant être négligés dans les équations de mouvement puisque la quinzième variable ξ y joue un rôle essentiel. Il est alors indispensable d'envisager un tenseur énergétique d'une structure plus raffinée (généralisant le schéma fluide parfait dans l'étude du problème précédent). Le problème des deux corps en mécanique céleste pourra être traité de façon générale en considérant un tenseur plus complexe, capable d'assurer les conditions de raccordement et précisant la quadrique des pressions.

(*) Séance du 13 mars 1961.

(1) F. Hennequin, *Étude mathématique des approximations en Relativité générale et en théorie unitaire de Jordan-Thiry* (*Thèse*, Paris, 1956).

(2) Y. Thiry, *Étude mathématique des équations d'une théorie unitaire à quinze variables de champ* (*Thèse*, Paris, 1950).

(3) R. Vallée, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1779.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Formulation quaternionique de la théorie du rotateur relativiste.* Note (*) de M. **Francis Halbwachs**, présentée par M. Louis de Broglie.

La méthode d'une précédente Note est étendue au cas relativiste. On exprime les transformations de Lorentz au moyen de quaternions unimodulaires complexes. Les états du rotateur peuvent alors être représentés sur l'hypersphère de rayon 1 dans l'espace euclidien complexe à quatre dimensions. La théorie est invariante sous le groupe des rotations quadridimensionnelles complexes. On forme, en fonction de paramètres quaternioniques complexes, les opérateurs infinitésimaux de ce groupe.

La théorie tétradique des particules élémentaires ([1]) associe à chaque état classique de la particule considérée comme un rotateur relativiste à symétrie hypersphérique ([2]), l'orientation relative d'un tétrapode mobile et d'un tétrapode fixe, autrement dit une *transformation homogène propre de Lorentz* Λ. Nous avons montré dans une Note précédente ([3]) que toute rotation dans l'espace R_4 euclidien à quatre dimensions pouvait s'écrire R (Q) L (Q'), où R (Q) et L (Q') sont les matrices « à droite » et « à gauche » associées aux quaternions unimodulaires Q et Q', soit explicitement

$$(1)\quad R(Q)=\begin{pmatrix} x_0 & x_1 & x_2 & x_3 \\ -x_1 & x_0 & -x_3 & x_2 \\ -x_2 & x_3 & x_0 & -x_1 \\ -x_3 & -x_2 & x_1 & x_0 \end{pmatrix},\qquad L(Q')=\begin{pmatrix} x'_0 & -x'_1 & -x'_2 & -x'_3 \\ x'_1 & x'_0 & -x'_3 & x'_2 \\ x'_2 & x'_3 & x'_0 & -x'_1 \\ x'_3 & -x'_2 & x'_1 & x'_0 \end{pmatrix}.$$

Ce résultat se généralise immédiatement aux rotations de l'espace C_4 euclidien complexe à quatre dimensions, pourvu qu'on considère des quaternions à paramètres *x, x' complexes,* obéissant à

$$x_0^2+x_1^2+x_2^2+x_3^2=x_0'^2+x_1'^2+x_2'^2+x_3'^2=1.$$

Une transformation de Lorentz Λ opérant dans l'espace de Minkowski, sous-espace de C_4, est précisément une rotation quadridimensionnelle complexe obéissant à la condition

$$J\Lambda J^{-1}=\Lambda^*,\qquad \text{avec}\quad J=\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

D'autre part on voit sur les formes (1) qu'on passe d'une matrice R (Q) à la matrice L (Q) correspondante par la transformation $R(Q)=JL(Q)J^{-1}$. Il en résulte que toute transformation de Lorentz peut se mettre sous la forme

$$\Lambda=R(Q)\,L(Q^*)=R(-Q)\,L(-Q^*).$$

Le groupe connexe de Lorentz est homomorphe au groupe des quaternions unimodulaires complexes : $SL_4=\mathfrak{Q}^*/\mathcal{C}$ où $\mathcal{C}$ est le centre de $\mathfrak{Q}^*$.

Mais on a aussi, comme dans l'espace réel, $SO_3^* = \mathfrak{Q}^*/\mathcal{C}$ si bien qu'on voit que *le groupe connexe de Lorentz est isomorphe au groupe des rotations tridimensionnelles complexes* $SL_4 = SO_3^*$.

Nous pouvons donc associer chaque état du rotateur à un point (à deux points opposés) de l'*hypersphère* S_3^* *de rayon* 1 *dans l'espace complexe à quatre dimensions*. Le mouvement classique du rotateur s'étudiera comme mouvement du point figuratif sur la variété riemannienne complexe S_3^* et l'on quantifiera à la manière ordinaire en considérant des fonctions d'onde étendues sur S_3^*.

Comme dans le cas étudié dans notre dernière Note, la théorie doit être invariante sous deux transformations de Lorentz indépendantes agissant, l'une sur le tétrapode fixe, l'autre sur le tétrapode mobile :

$$\Lambda' = \Lambda_1 . \Lambda . \Lambda_2^{-1} \tag{2}$$

soit, en introduisant les quaternions

$$Q(x') = Q_1\, Q(x)\, Q_2^{-1},$$

ou enfin, en utilisant les matrices quaternioniques

$$[Q(x')] = L(Q_1)\, R(Q_2)\, [Q(x)].$$

On voit alors que les transformations de la forme (2) qui constituent le groupe d'invariance G de la théorie, balaient le *groupe des rotations complexes à quatre dimensions* SO_4^*. Plus précisément $G = SO_4^*/\mathcal{C}$.

Si l'on introduit les matrices quaternioniques de base L_i et R_i telles que

$$L(Q) = x_0(I) + x_i L_i, \qquad R(Q) = x_0(I) + x_i R_i,$$

une transformation infinitésimale α_i, α'_i sur S_3^* s'écrira

$$L(Q_1) = (I) + \alpha_i L_i, \qquad R(Q_2) = I + \alpha'_i R_i,$$
$$\delta x_\mu^+ = (\alpha_i^+ L_i + \alpha_i'^+ R_i)_{\mu\nu}\, x_\nu^+,$$
$$\delta x_\mu^- = (\alpha_i^- L_i + \alpha_i'^- R_i)_{\mu\nu}\, x_\nu^-$$

(en appelant x_μ^- et x_ν^- des systèmes de coordonnées complexes conjuguées qu'on peut considérer comme des variables indépendantes) et la variation subie par une fonction quelconque F (x^+, x^-) définie continue sur S_3^* s'écrira

$$\delta F = (\alpha_i^+ \delta_i^+ + \alpha_i^- \delta_i^- + \alpha_i'^+ \delta_i'^+ + \alpha_i'^- \delta_i'^-)\, F,$$

avec

$$\delta_i^+ = x_\nu^+ (R_i)_{\mu\nu} \frac{\partial}{\partial x_\mu^+}, \qquad \delta_i^- = x_\nu^- (R_i)_{\mu\nu} \frac{\partial}{\partial x_\mu^-},$$
$$\delta_i'^+ = x_\nu^+ (L_i)_{\mu\nu} \frac{\partial}{\partial x_\mu^+}, \qquad \delta_i'^- = x_\nu^- (L_i)_{\mu\nu} \frac{\partial}{\partial x_\mu^-}.$$

Les 12 opérateurs infinitésimaux δ_i^+, δ_i^-, δ'^+, δ'^- peuvent être considérés comme les générateurs du groupe d'invariance G localement isomorphe au groupe SO_4^*. Leur formation utilise les propriétés fondamentales des matrices de base L_i et R_i qu'on peut vérifier sur leur forme explicite.

Ces matrices peuvent servir à former avec deux quadrivecteurs A_μ, B_μ de l'espace euclidien R_4 (ou C_4) des tenseurs antisymétriques respectivement selfdual et antidual, et d'en tirer deux vecteurs tridimensionnels. On a en effet, relativement à la base I, U_1, U_2, U_3 :

$$A_\mu (L_k)_{\mu\nu} B_\nu = -\varepsilon_{ijk} A_i B_j + (A_k B_0 - A_0 B_k),$$
$$A_\mu (R_k)_{\mu\nu} B_\nu = -\varepsilon_{ijk} A_i B_j - (A_k B_0 - A_0 B_k).$$

Les opérateurs infinitésimaux ainsi formés obéissent aux relations de commutation

$$\delta_i^+ \delta_j^+ - \delta_j^+ \delta_i^+ = 2\varepsilon_{ijk} \delta_k^+$$

et des relations identiques entre les δ_i^-, les $\delta_i'^+$, les $\delta_i'^-$. En outre, chaque δ_i^+ commute avec les δ_i^-, les $\delta_i'^+$, les $\delta_i'^-$, et réciproquement. Enfin on a

$$\delta^{2+} = \delta_i^+ \delta_i^+ = \delta_i'^+ \delta_i'^+ = x_\mu^+ x_\mu^+ \frac{\partial}{\partial x_\nu^+} \frac{\partial}{\partial x_\nu^+} - 3 x_\mu^+ \frac{\partial}{\partial x_\mu^+} - x_\mu^+ x_\nu^+ \frac{\partial}{\partial x_\mu^+} \frac{\partial}{\partial x_\nu^+},$$
$$\delta^{2-} = \delta_i^- \delta_i^- = \delta_i'^- \delta_i'^- = x_\mu^- x_\mu^- \frac{\partial}{\partial x_\nu^-} \frac{\partial}{\partial x_\nu^-} - 3 x_\mu^- \frac{\partial}{\partial x_\mu^-} - x_\mu^- x_\nu^- \frac{\partial}{\partial x_\mu^-} \frac{\partial}{\partial x_\nu^-},$$

δ^{2+} et δ^{2-} commutent entre eux et avec les δ_i^+, δ_i^-, $\delta_i'^+$, $\delta_i'^-$.

Les fonctions propres de δ^{2+} et de δ^{2-} sont les fonctions sphériques sur $S_3^\star$. On forme les fonctions propres communes à ces deux opérateurs au moyen de produits de fonctions sphériques des divers ordres dépendant respectivement des deux systèmes de variables complexe conjuguées x^+ et x^-.

(*) Séance du 27 février 1961.

(1) HILLION et VIGIER, *Nuovo Cimento*, 18, 1960, p. 209.

(2) NAKANO, *Prog. Theor. Phys.*, 15, 1956, p. 333.

(3) HALBWACHS, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1568.

(4) W. W. LEMMON, *Publ. Tulane Univ.*, New Orleans, 1955.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Principe d'équivalence, masses négatives, répulsion gravitationnelle.* Note de M. **Olivier Costa de Beauregard**, présentée par M. Louis de Broglie.

Le principe d'équivalence impose aux masses graves des deux signes un statut radicalement différent de celui des charges électriques ou magnétiques. La densité de masse propre attachée aux antiparticules est négative.

1. En théorie de Dirac, par exemple, la composante T_{44} du tenseur inertial de Tetrode T_{ij} (densité d'énergie) et la trace T de ce tenseur (densité d'énergie propre)

$$T_{ij} = -\frac{c\hbar}{2}\bar{\psi}[\partial_i]\gamma_j\psi, \qquad T = c\hbar k\bar{\psi}\psi, \tag{1}$$

sont d'un signe indéfini $\left([\partial_i] = \overrightarrow{\partial_i} - \overleftarrow{\partial_i};\ k\text{, fréquence propre de l'onde } \psi\right)$.

2. Ceci oblige à discuter le cas où, dans les équations de la gravitation d'Einstein

$$R_{ij} - \frac{R}{2}g_{ij} = \chi T_{ij}, \qquad -R = \chi T, \tag{2}$$

les densités T_{44} et T sont susceptibles des deux signes.

Pour abréger le discours supposons la source du champ ponctuelle et faisons l'approximation newtonienne; en vertu de ce qui précède, on aura à considérer les deux signes de la masse m dans le ds^2 de Schwarzschild, ainsi par conséquent que dans l'expression newtonienne de l'accélération $\boldsymbol{\gamma}$ engendrée à la distance r ($\mathbf{u}$, vecteur unité centrifuge)

$$\boldsymbol{\gamma} = -G\frac{m}{r^2}\mathbf{u}. \tag{3}$$

On obtient ainsi l'énoncé (respectant le principe d'équivalence) : *le champ d'accélérations créé par une masse ponctuelle m est centripète ou centrifuge suivant que m est positive ou négative.*

3. Les accélérations $\boldsymbol{\gamma}_1$ et $\boldsymbol{\gamma}_2$ de deux masses m_1 et m_2 en interaction newtonienne sont

$$\gamma_1 = -G\frac{m_2}{r^2}\mathbf{u}_1, \qquad \gamma_2 = -G\frac{m_1}{r^2}\mathbf{u}_2 = +G\frac{m_1}{r^2}\mathbf{u}_1, \tag{4}$$

et par conséquent leur accélération relative vaut

$$\boldsymbol{\gamma} \equiv \gamma_2 - \gamma_1 = G\frac{m_1 + m_2}{r^2}\mathbf{u}_1 = -G\frac{m_1 + m_2}{r^2}\mathbf{u}_2. \tag{5}$$

Ainsi, *deux masses positives s'attirent, deux masses négatives se repoussent, deux masses de signes opposés s'attirent ou se repoussent suivant que leur somme algébrique est positive ou négative.* En particulier, *deux masses opposées sont mutuellement indifférentes.*

Un univers hypothétique où il y aurait prépondérance des masses négatives serait auto-répulsif et donc instable. Ceci peut être mis en relation avec la rareté des antiparticules.

4. *Dans un champ gravitationnel* γ *donné, deux masses d'épreuve* $\pm m$ *ont le même poids* $|m|\gamma$. En effet, abandonnées à elles-mêmes elles prennent la même accélération γ [on peut revoir à ce sujet les formules (4) et (5) en supposant m_2 négligeable devant m_1]. Si une force $-\mathbf{f}$ d'origine non gravitationnelle s'oppose à l'accélération du champ γ un postulat spécial doit être formulé touchant $\mathbf{f}$; un principe de stabilité touchant la loi de parcours de la géodésique conduit à généraliser la formule classique en posant

$$\mathbf{f} = |m|\gamma. \tag{6}$$

Il est possible de se débarrasser du module de m en adoptant une description des antiparticules à la Feynman. En effet, la formule de dynamique du point covariante ($i = 1, 2, 3, 4$)

$$mu'^i = f^i, \qquad u'^i u'_i = -1, \tag{7}$$

est l'extension quadridimensionnelle de la première formule classique de Serret-Frenet

$$\frac{dt}{ds} = \frac{\mathbf{n}}{\mathrm{R}}; \tag{8}$$

et le vecteur courbure f^i/m ou $\mathbf{n}/\mathrm{R}$ est insensible à un changement de sens simultané du vecteur unité tangent et de l'abscisse curviligne.

La précédente hypothèse (dont on a donné deux expressions équivalentes) n'est pas seulement naturelle *a priori*; elle est aussi en accord avec les bilans énergétiques des transmutations de particules. En effet, dire que dans un champ gravitationnel donné une particule et une antiparticule ont le même poids, c'est dire que pour créer la paire $\pm m$ il faut fournir l'énergie $2c^2 m$, ce qui est conforme à l'expérience.

Toujours en vertu de cette hypothèse, le barycentre de deux masses m_1 et m_2 est intérieur à ces deux masses, quels que soient leurs signes.

5. *Les densités de masse propre* $\overline{\psi}\psi$ *des particules sont positives, celles des antiparticules négatives*. La propriété est classique pour la particule de spin $1/2$ ($\overline{\psi} = \psi^+ \eta$, $\eta = (+1, +1, -1, -1)$, échange des « grandes » et « petites » composantes du ψ lié au changement de signe de la fréquence k_4 d'une onde plane).

La propriété se lit en général sur la formule covariante du développement de Fourier d'une onde ψ [1] (les fréquences k_4 des ondes planes composantes et l'énergie P_4 ayant alors un même signe).

Les densités de masse propre d'une onde plane de photon ou de méson π_0 *sont nulles*. Pour le photon la propriété est en relation avec la valeur nulle de la trace du tenseur de Maxwell, tenseur intégralement équivalent [2] au tenseur inertial du photon. On lit sur les formules de L. de Broglie [3]

que la trace T du tenseur inertial du photon est proportionnelle à l'invariant classique $\mathbf{E}^2 - \mathbf{H}^2$, nul pour l'onde plane.

Quant au méson π_0, son onde ψ réelle contient nécessairement des poids égaux des composantes planes en exp. $(\pm k^i x_i)$.

Il suit de ces remarques que des transitions telles que $e + \bar{e} \rightarrow 2\gamma$, $\pi_0 \rightarrow 2\gamma$, $\pi_0 \rightarrow e + \bar{e} + \gamma$, $p + \bar{p} \rightarrow \pi^+ + \pi^-$, $p + \bar{p} \rightarrow 2\pi_0$, etc. ne contribuent pas à la courbure scalaire de l'espace-temps.

6. Étant donné le présent intérêt pour l'émission ou l'absorption d'ondes gravitationnelles, il y aurait peut-être lieu de discuter de la possibilité d'émettre des ondes gravitationnelles dipolaires à partir de distributions de particules et d'antiparticules.

(1) O. COSTA DE BEAUREGARD, *Théorie synthétique de la Relativité restreinte et des quanta*, Gauthier-Villars, 1957, équ. (6.18), p. 66.

(2) L. DE BROGLIE, *La mécanique ondulatoire du photon*, 1, Hermann, 1940, p. 190-192.

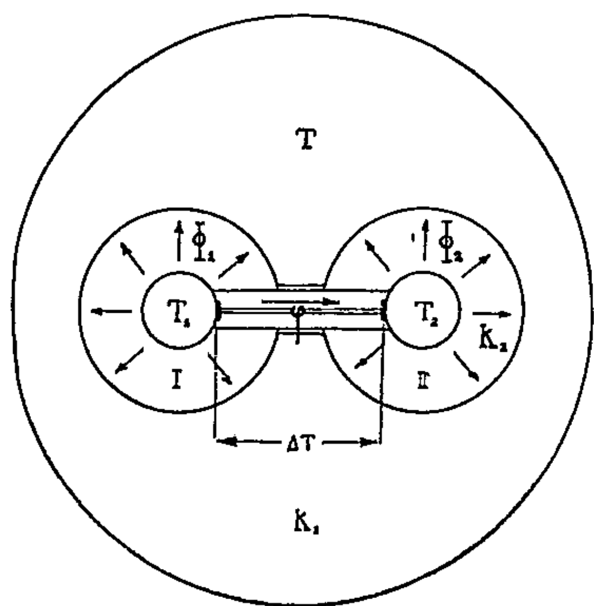
(3) L. DE BROGLIE, *Méeanique ondulatoire du photon et théorie quantique des champs*, Gauthier-Villars, 1949, p. 43.

THERMODYNAMIQUE. — *Dispositif simple d'analyse enthalpique différentielle.* Note (*) de MM. **Jean-Louis Petit**, **Louis Sicard** et **Lucien Eyraud**, présentée par M. Gustave Ribaud.

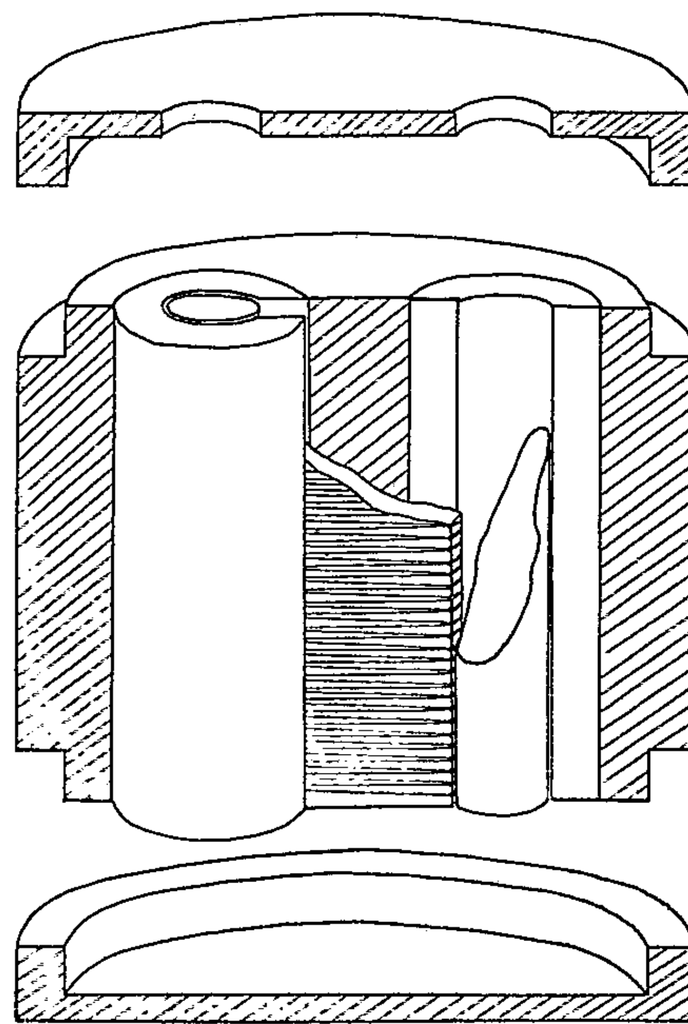
Différents appareils ont été proposés pour mesurer les quantités de chaleur mises en jeu lors d'un changement d'état, déshydratation, oxydation ou transformation structurale d'un solide soumis à un traitement thermique (1) à (11). Nous proposons un montage dérivé de l'appareil de Tian-Calvet mais de construction plus simple et modifiable suivant le type de mesures à effectuer. L'appareil que nous avons expérimenté entre — 150 et + 150°, devait être sensible, rapide et présenter une réponse linéaire en fonction des énergies des transformations en cause.

La figure 1 représente l'appareil en coupe. Deux cellules métalliques très minces sont placées dans l'axe de deux cylindres de faible conductibilité thermique, eux-mêmes logés dans deux alvéoles cylindriques usinées dans un bloc de cuivre.

Un parallélépipède supportant 50 thermocouples montés en série est placé dans un plan contenant les axes des deux cellules. Les soudures en nombre égal, viennent à travers un même isolant électrique en contact thermique avec la surface métallique des cellules laboratoire et témoin.



. Schéma de principe de l'appareil. Fig II



Vue de l'appareil Fig I

La force électromotrice différentielle des thermocouples est appliquée à l'entrée d'un galvanomètre enregistreur Sefram du type Graphispot.

La figure 2 est un schéma de principe. Au cours d'une montée en température en l'absence de phénomène thermique dans la cellule laboratoire la force électromotrice différentielle des couples est nulle à condition que les capacités calorifiques des deux cellules soient identiques.

Tout phénomène endothermique ou exothermique provoque un flux thermique $\Phi = \Phi_1 + \varphi$ à travers les parois du tube laboratoire, proportionnel à la puissance calorifique Q(t) mise en jeu. Si, par construction, le flux dérivé φ est proportionnel au flux total, on peut écrire

$$\varphi = a\,Q(t),$$

Q étant la puissance calorifique mise en jeu par la transformation.

Il en résulte une force électromotrice Δe dans le circuit des couples à laquelle correspond un enregistrement A (t).

L'étude expérimentale des caractéristiques du dispositif montre que :

a. Dans le domaine des faibles thermicités l'élongation A (t) (*fig*. 3) mesurée est proportionnelle à la puissance calorifique Q (t) produite (*fig*. 5). On peut écrire $A(t) = h\,Q(t)$ bien qu'une partie du flux thermique produit soit dérivé volontairement vers la cellule témoin. On remarquera que la constante d'étalonnage dépend du système enregistreur utilisé.

b. L'évaluation graphique de l'aire de la courbe $A = f(t)$, après étalonnage de l'appareil nous donne une valeur exacte de la thermicité du phénomène étudié (*fig*. 4).

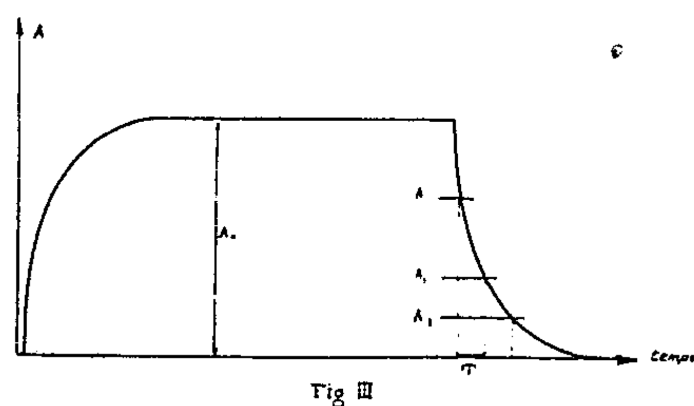


Fig III

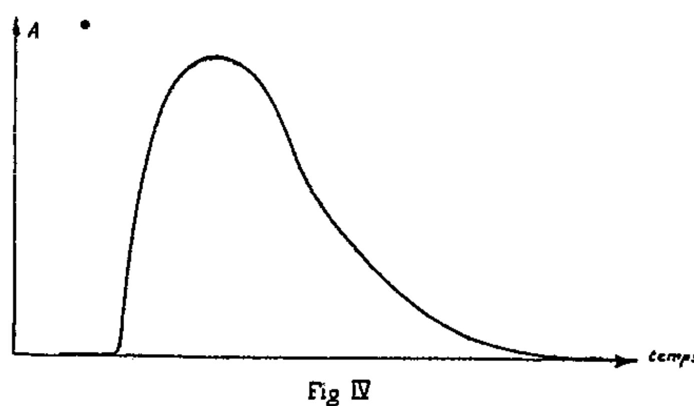


Fig IV

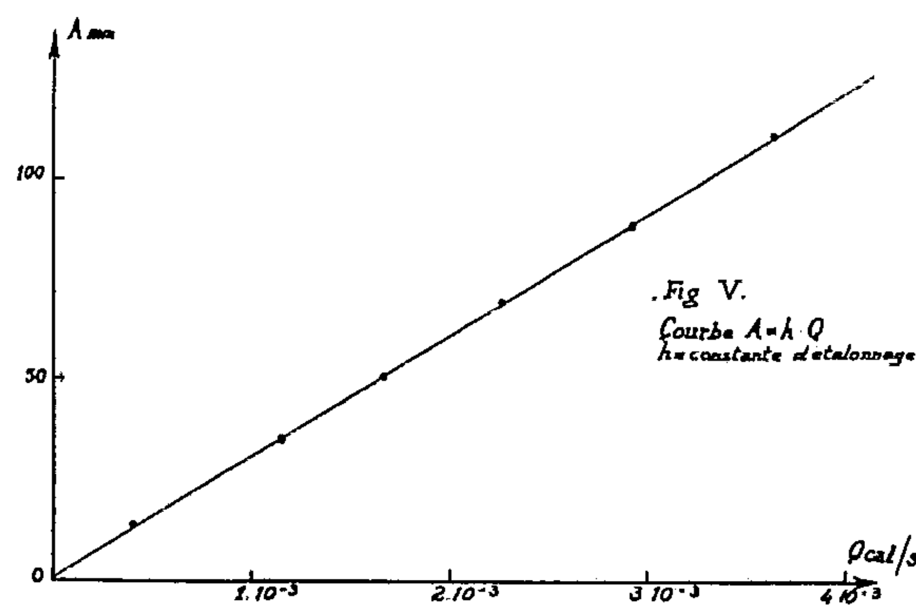


Fig V.

c. La constante de temps de l'appareil étudié est $\tau = 246$ s pour la sensibilité obtenue.

Avec un même système de détection et un même bloc calorimétrique, il est possible de faire varier la constante de temps du régime transitoire des phénomènes observés, par un choix convenable du matériau entourant les cellules de mesure. La sensibilité du système détecteur varie

simultanément mais on peut ainsi adapter l'appareil à la nature des phénomènes thermiques rapides ou lents à analyser. Un jeu de cylindres de caractéristiques thermiques différentes permet de faire varier dans un large domaine la réponse et la sensibilité de l'appareil.

(*) Séance du 6 mars 1961.

(1) W. J. COOPER, R. H. FORSYTH, S. F. MASI et R. E. PALST, *Low temperature adiabatic calorimeter with automatic shield control.*

(2) E. CALVET et H. PRAT, *The review of scientific instruments*, juillet 1959; *Traité de Microcalorimétrie*, Masson, Paris, 1956.

(3) E. CALVET et F. COMIA, *J. Chim. Phys.*, 1958.

(4) CH. EYRAUD, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 423.

(5) KUBASCHEVOKI et O. SURBITON (England), *Einige neue Kalorimeter für Metall Reactionen*, Extrait du *Symposium über Thermodynamik*, 1959.

(6) M. MICHEL, *Thèse Ingénieur-Docteur*, Marseille, 1959.

(7) SCHNEIDER et GOTTINGEN, *Kalorimetrie von Legierungen. Symposium über Thermodynamik*, 1959.

(8) P. LAKODEY, *Thèse*, Lyon, 1958.

(9) A. E. WORTHINGTON, P. C. MARX et DOLE MALCOLM, *Rev. Sc. Instr.*, 26, n° 7, 1955.

(10) J. C. SOUTHARD et F. G. BRICKWEDDE, *J. Chem. Phys.*, 1933, p. 1-95.

(11) J. L. PETIT, *Thèse*, Marseille, 1960.

(Laboratoires de Physique et de Mécanique de l'Institut National des Sciences appliquées de Lyon.)

THERMODYNAMIQUE. — *La chaleur spécifique de structure hyperfine du samarium.* Note (*) de MM. **Bernard Dreyfus, Bruce Bailey Goodman, Gilbert Trolliet** et **Louis Weil**, transmise par M. Louis Néel.

Au-dessous de 1° K la chaleur spécifique du samarium montre une forte contribution due au couplage magnétique hyperfin, de la forme AT^{-2}. La valeur expérimentale de A, 11 ± 2 mJ.mole^{-1}-deg, qui correspond à un champ effectif agissant sur les noyaux de $(3,8 \pm 0,4)\,10^6$ Oe, suggère qu'à basses températures l'ion Sm^{+++} se trouve dans un état $M_z = 5/2$.

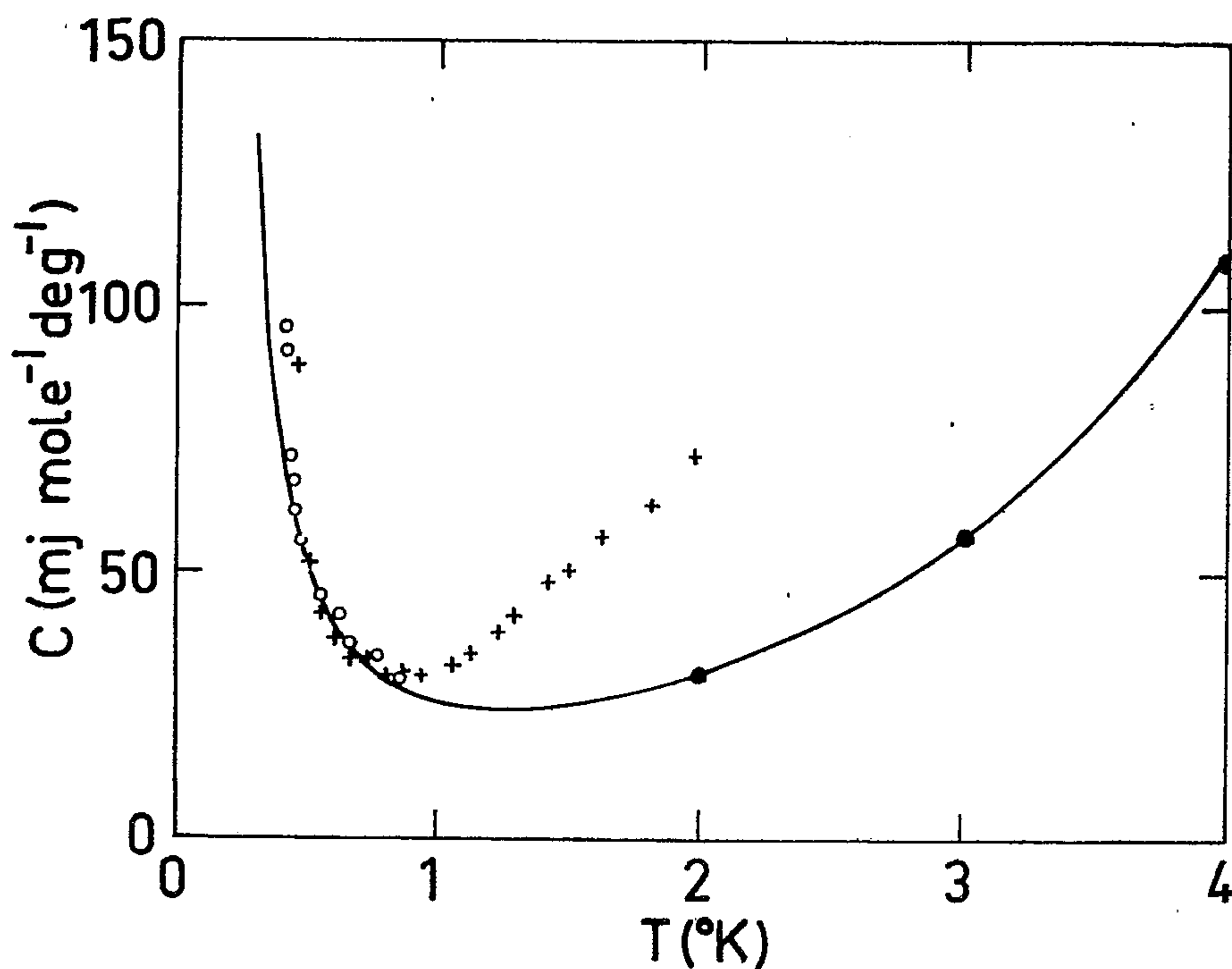
Les couplages magnétiques hyperfins entre les noyaux et les couches électroniques incomplètes de certains atomes donnent naissance à une forte contribution de la chaleur spécifique qui peut être observée à très basses températures seulement, en général au-dessous de 1° absolu. Elle a été signalée notament dans certains sels paramagnétiques et dans certains métaux ferro- ou antiferromagnétiques, tels que le cobalt [1], le dysprosium [2] et le terbium [3].

Dans le cadre d'une étude générale des métaux des terres rares nous avons étudié le samarium entre 0,4 et 2° K.

Les mesures ont été faites en refroidissant l'échantillon dans un cryostat à hélium 3 [4] fonctionnant avec un prérefroidissement par l'hélium 4 à 1,2° K dans lequel l'hélium 3 était liquéfié puis détendu à travers une vanne aiguille dans un vaporiseur où la pompe de circulation fait le vide. On a mesuré la température du vaporiseur avec un sel paramagnétique, l'alun de fer ammonium [5]. Le contact thermique entre le vaporiseur, où la température pouvait descendre commodément jusqu'à 0,35° K et l'échantillon lui-même était réalisé par l'intermédiaire du classique interrupteur thermique en plomb qui n'est conducteur que lorsqu'on l'a rendu normal en créant un champ magnétique, mais qui devient très mauvais conducteur de la chaleur dès qu'il est supraconducteur. La température de l'échantillon était repérée avec une résistance au carbone. Son chauffage était réalisé par une résistance métallique ordinaire. Notons que l'étalonnage du thermomètre à résistance a pu être réalisé avec une précision de l'ordre de 0,005° K et que les mesures ont été excellentes jusqu'à une température de l'ordre de 2° K à laquelle on ne peut plus considérer que la conductibilité thermique du plomb supraconducteur est négligeable. Les résultats ont été dépouillés, comme nous avons l'habitude de faire, par une machine à calculer électronique.

L'échantillon de samarium utilisé était un cylindre pesant 10 g environ. L'analyse spectrographique faite par le fournisseur, Johnson, Matthey et Cie, signale un total d'autres terres rares de l'ordre ou inférieur à 0,1 %, et de plus 50.10^{-6} d'argent, 10.10^{-6} de cuivre, 2.10^{-6} de fer, 2.10^{-6} de manganèse et 1.10^{-6} de magnésium. Le rapport des résistivités à 20 et à 300° K était de 0,21.

Nous avons reporté sur la figure 1 les résultats de deux expériences indépendantes que nous avons faites ainsi que des résultats obtenus antérieurement par Roberts [6] entre 2 et 4° K. On remarque que entre 1 et 2° K les résultats obtenus sur notre échantillon semblent en désaccord avec ceux de Roberts, mais il convient de noter que des écarts similaires ont déjà été observés dans la même gamme de températures pour d'autres terres rares telles que le dysprosium [2], le gadolinium [3] et le terbium [3].



Chaleur spécifique du samarium en fonction de la température.
○, + : ce travail; ● : Roberts. En trait plein, la courbe calculée.

La très grosse remontée de la chaleur spécifique que nous mettons en évidence au-dessous de 1° K peut être due, soit à une anomalie magnétique, soit à la chaleur spécifique de structure hyperfine que nous recherchions. Nous avons donc demandé à M. Tournier d'étudier jusqu'à 0,1° K la susceptibilité de notre échantillon et il a vérifié qu'il n'y a ni anomalie de susceptibilité ni apparition d'aimantation rémanente, ce qui écarte la possibilité de transformation magnétique du samarium dans la région que nous avons étudiée. Nous supposons que la chaleur spécifique du samarium peut se représenter par la formule suivante :

$$C = AT^{-2} + \gamma T + C_{mag} + C_{rés}, \qquad (1)$$

formule dans laquelle seul le premier terme correspond à la contribution d'origine hyperfine. Les valeurs de γ, le coefficient de la chaleur spécifique électronique, et de $C_{rés}$, la chaleur spécifique du réseau, ont été suggérées par Jennings et al. [7]. La contribution due aux ondes de spin antiferro-

magnétiques, C_{mag}, peut être estimée à partir des résultats de Roberts [6]. L'extrapolation au-dessous de 1° K de la loi ainsi obtenue nous conduit à prendre $A = 11 \pm 2$ mJ.mole^{-1}.deg; la chaleur spécifique donnée par l'équation (1) est représentée par la courbe de la figure 1. La valeur de A correspond à un champ magnétique agissant sur les noyaux de $(3,8 \pm 0,4)\ 10^6$ Oe.

Des expériences de résonance paramagnétique sur l'ion Sm^{+++} dilué dans $LaCl_3$ [8] permettent de calculer que pour cet ion dans le sel la chaleur spécifique de structure hyperfine serait donnée par $A_{sel}=6,9$ mJ.mole^{-1}.deg. L'état de base électronique du samarium dans le sel est $M_z = \pm 1/2$. Dans le métal, en présence d'un fort champ moléculaire, on peut s'attendre à ce que l'état de base électronique soit $M_z = 5/2$. En supposant inchangée la constante de structure hyperfine, on peut calculer théoriquement le rapport $A_{métal}/A_{sel}$ [9]; on le trouve égal à 1,32, qu'on peut comparer avec $1,60 \pm 0,25$ déduit de nos mesures.

(*) Séance du 13 mars 1961.

(1) C. V. HEER et R. A. ERICKSON, *Phys. Rev.*, 108, 1957, p. 896.

(2) J. G. DASH, R. D. TAYLOR et R. P. CRAIG, *Proc. 7th Int. Conf. Low Temp. Phys.*, Toronto, 1960 (sous presse).

(3) N. KURTI et R. S. SAFRATA, *Phil. Mag.*, 3, 1958, p. 780.

(4) V. P. PESHKOV et K. N. ZINOV'EVA, *Rep. Prog. Phys.*, 22, 1957, p. 504; B. B. GOODMAN, A. LACAZE, G. TROLLIET et L. WEIL (à paraître).

(5) A. H. COOKE, H. MEYER et W. P. WOLF, *Proc. Roy. Soc.* (*London*), A 233, 1956, p. 536.

(6) L. M. ROBERTS, *Proc. Phys. Soc.* (*London*), B 70, 1957, p. 434.

(7) L. D. JENNINGS, E. D. HILL et F. H. SPEDDING, *J. Chem. Phys.*, 31, 1959, p. 1240.

(8) C. A. HUTCHISON et E. WONG, *J. Chem. Phys.*, 29, 1958, p. 754.

(9) B. DREYFUS (à paraitre).

(*Laboratoire de Basses Températures, C. N. R. S., Université, Grenoble.*)

DIFFRACTION ÉLECTRONIQUE. — *Calcul du potentiel interne moyen d'un cristal d'argent après attaque ionique.* Note de M. **Pierre Haymann** et M[lle] **Christiane Lecomte**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

Selon son orientation, la surface d'un cristal d'argent, après attaque par des ions argon, peut prendre l'aspect de dièdres dont les arêtes sont parallèles à une direction [110]. Un faisceau électronique se réfléchit avec réfraction sur les faces limitant ces dièdres. On peut ainsi déterminer le potentiel interne moyen du cristal.

Nous avons déjà montré [1] que l'attaque d'un monocristal d'argent par des ions argon accélérés sous 10 keV conduisait, dans certaines conditions, au type de diagramme de la figure 1. L'interprétation de ce diagramme nous a permis d'envisager une nouvelle méthode expérimentale pour l'obtention du potentiel interne moyen d'un cristal. Les conditions suivantes doivent être réunies pour observer un tel diagramme :

1° Il faut qu'une seule direction [110] soit révélée sur la surface du cristal et que la direction des électrons soit voisine de celle-ci; il importe donc

Fig. 2. — Projection stéréographique.
Régions sans hachures : Une direction [110] révélée.
Doubles hachures : Deux directions [110] révélées.
Triples hachures : Trois directions [110] révélées.

d'utiliser un cristal dont le plan superficiel contienne une telle direction ou fasse un angle très faible avec elle. Les plans qui satisfont à cette condition sont situés dans les portions non hachurées de la projection stéréographique de la figure 2.

2° Les plans révélés par l'attaque doivent passer de préférence par la direction [110] dans le but d'augmenter l'intensité des taches de diffraction par rapport au fond continu. Par suite, d'après le critère d'attaque indiqué

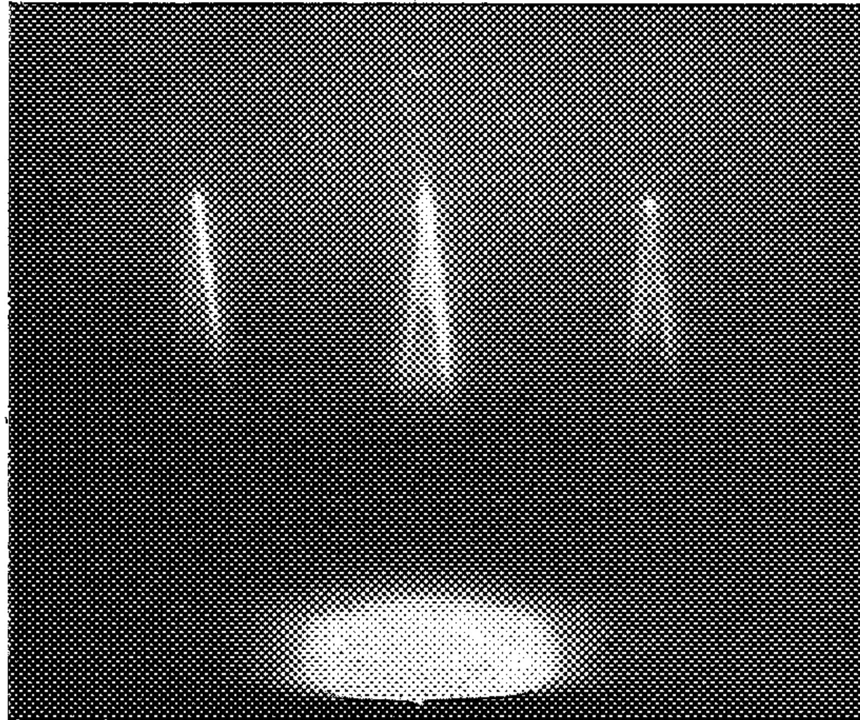


Fig. 1. — Diagramme de diffraction électronique d'un cristal d'argent.
Plan superficiel $(\bar{2}10)$. Électrons parallèles à [120].

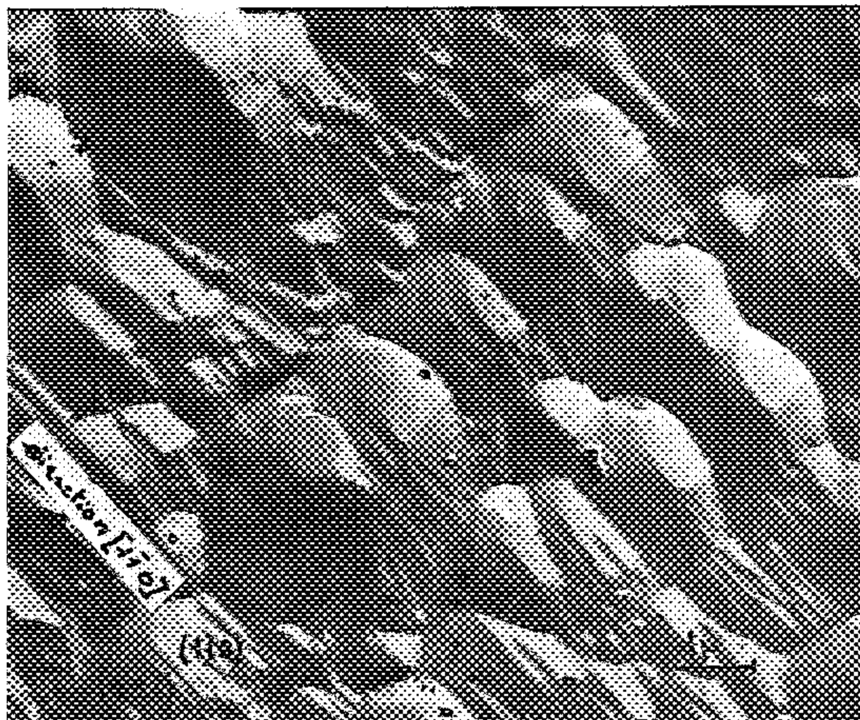


Fig. 3. — Empreinte directe carbone-platine d'une surface (210) d'argent après attaque ionique.
Échantillon tournant. Ions argon, 10 keV.
Angle d'attaque, 30°.

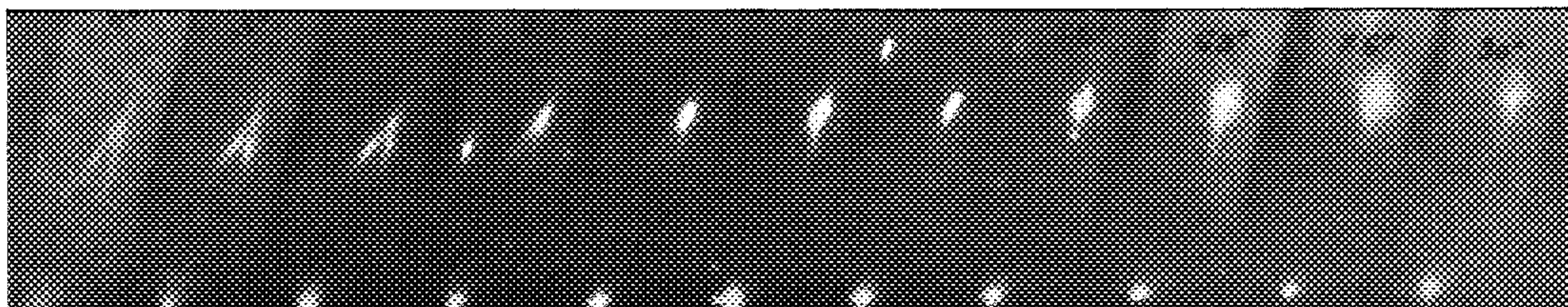


Fig. 4. — Aspects de la tache (420) au cours de la rotation de l'échantillon autour d'un axe perpendiculaire à la surface.

dans une précédente Note ([2]), l'échantillon doit tourner pendant le bombardement. On obtient ainsi dans le cas d'un cristal avec un plan superficiel (210) la micrographie de la figure 3. Les plans limitant les dièdres dont les arêtes sont les directions $[\bar{1}10]$ ont pour indices (110) et (221).

3° L'angle d'attaque des ions doit être choisi de façon que le gravage de la surface soit le plus faible possible. Il est par suite préférable de choisir un angle d'attaque de 30°. On montre, en effet, que l'angle entre les deux élongations ne dépend pas de la direction d'incidence du faisceau ionique.

La distribution de l'intensité le long d'une des deux élongations d'une tache de diffraction a été obtenue au moyen d'un microphotomètre; un seul maximum, très étalé, est observable. Le point d'intersection des deux élongations coïncide avec la tache de diffraction dont la position est fournie par la théorie cinématique des électrons sans réfraction, en effet, au début de l'attaque, la surface étant polie mécaniquement, on obtient simultanément le diagramme désorienté et le diagramme de taches et l'on observe que pour une tache donnée, le point d'intersection des élongations se trouve sur l'anneau de même indice. Enfin, en effectuant une rotation autour d'un axe perpendiculaire au plan de la surface [dans notre exemple le plan (210) on peut étudier la modification de l'aspect de la tache (420) au cours de cette rotation] (*fig.* 4).

L'ensemble de ces résultats conduit aux conclusions suivantes : Les élongations sont produites par réflexion des électrons avec réfraction sur les plans limitant le dièdre dont l'arête est parallèle à [110] (*fig.* 2); le faisceau entre et sort par la même face (il s'agit donc d'une vraie réflexion). De la forme des courbes d'intensité, on déduit que cette face présente une légère courbure ([3]) mais qu'elle est très lisse (effet de réfraction).

On peut alors calculer le potentiel interne par la méthode indiquée par Yamaguchi ([4]) et l'on augmente la précision en utilisant la figure 4 qui précise la position du deuxième maximum.

Si l'on utilise la formule approchée : $\Delta a/2 = (V/2\ E)\ (L^2/b)$, avec : Δa, déplacement de la tache : $4,2 \pm 0,2$ mm; E, énergie des électrons : 50 keV; L, distance échantillon-plaque photographique : 423 mm; b, distance de la tache à la ligne d'ombre : 20 mm.

On trouve facilement que V_0, potentiel interne moyen, est égal à $23,2\ V \pm 1\ V$. Le potentiel moyen calculé est de 22,2 V.

On obtient ainsi une méthode très efficace valable pour les métaux cubiques à faces centrées, dont la précision pourrait d'ailleurs être améliorée du point de vue expérimental.

([1]) P. HAYMANN et K. MIHAMA, *The proceedings of the European Regional Conference on Electron Microscopy*, Delft, 1960 (sous presse).

([2]) P. HAYMANN, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 85.

([3]) S. MIYAKE, K. KOHRA et M. TAKAGI, *Acta cryst.*, 7, 1954, p. 393.

([4]) T. YAMAGUTI, *Proc. Phys. Math. Soc. Japan*, 12, 1930, p. 205.

(*Laboratoire de Rayons X du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

OPTIQUE. — *Lois de composition des biréfringences; application à l'effet Maxwell des systèmes polydispersés.* Note de MM. **Joseph Leray**, **Gaston Scheibling** et **Charles Sadron**, transmise par M. Gabriel Foëx.

On caractérise la lame biréfringente et la lame optiquement active équivalentes à l'ensemble de deux lames biréfringentes quelconques. Dans le cas des biréfringences faibles, on montre que la loi de composition se simplifie et conduit à effectuer une somme de vecteurs; on retrouve ainsi, par des considérations purement optiques les formules classiques de la théorie moléculaire de l'effet Maxwell des systèmes polydispersés.

1. On sait [1], [2] que l'ensemble de n milieux biréfringents est équivalent à une lame biréfringente associée à un milieu doué de pouvoir rotatoire. Ce théorème ayant des applications dans l'étude de l'effet Maxwell des solutions macromoléculaires, il était intéressant de chercher à expliciter les éléments du système équivalent.

2. On peut montrer que, si la lumière traverse les lames $L_1(\alpha, \gamma)$ puis $L_2(\beta, \delta)$ caractérisées par les angles de phase γ et δ et par l'orientation α et β des axes rapides, la lame biréfringente $L(\chi, \varphi)$ unique et le milieu R de rotation θ qui lui est associé dans l'ensemble équivalent, sont tels que

$$(1)\quad \operatorname{tg} 2\chi = \frac{\cos\delta \sin\gamma \sin 2\alpha + \cos\gamma \sin\delta \sin 2\beta - (1-\cos\gamma)\sin\delta \cos 2\alpha \sin 2(\alpha-\beta)}{\cos\delta \sin\gamma \cos 2\alpha + \cos\gamma \sin\delta \cos 2\beta + (1-\cos\gamma)\sin\delta \sin 2\alpha \sin 2(\alpha-\beta)},$$

$$(2)\quad \cos\varphi = \cos\gamma \cos\delta - \sin\gamma \sin\delta \cos 2(\alpha-\beta),$$

$$(3)\quad \operatorname{tg} 2\theta = \frac{(1-\cos\delta)(1-\cos\gamma)\sin 4(\alpha-\beta) - 2\sin\gamma \sin\delta \sin 2(\alpha-\beta)}{(1+\cos\delta)(1+\cos\gamma) + (1-\cos\delta)(1-\cos\gamma)\cos 4(\alpha-\beta) - 2\sin\gamma \sin\delta \cos 2(\alpha-\beta)}.$$

En permutant L_1 et L_2, on permute aussi L et R, θ changeant de signe. La relation

$$(4)\quad \operatorname{tg}(2\chi - \theta) = \frac{(1-\cos\gamma)\sin\delta \sin 2\alpha + (1-\cos\delta)\sin\gamma \sin 2\beta}{(1-\cos\gamma)\sin\delta \cos 2\alpha + (1-\cos\delta)\sin\gamma \cos 2\beta}$$

associée à (2) permet de déterminer $\sin(\varphi/2)$ et $2\chi - \theta$ par une construction graphique; en effet, on vérifie aisément que la somme des vecteurs ayant respectivement pour module $(1 - \cos\gamma)\sin\delta$ et $(1 - \cos\delta)\sin\gamma$ et pour azimut 2β et 2α est un vecteur de module $4\sin(\gamma/2)\sin(\delta/2)\sin(\varphi/2)$ et d'azimut $2\chi - \theta$.

3. Lorsque γ et δ sont petits (γ^2, δ^2 négligeables), θ qui est du deuxième ordre peut être négligé : l'ensemble équivalent aux deux lames ne dépend plus de l'ordre dans lequel celles-ci sont placées; (1), (4) et (2) se réduisent à

$$(5)\quad \operatorname{tg} 2\chi = \frac{\gamma \sin 2\alpha + \delta \sin 2\beta}{\gamma \cos 2\alpha + \delta \cos 2\beta},$$

$$(6)\quad \varphi^2 = (\gamma \sin 2\alpha + \delta \sin 2\beta)^2 + (\gamma \cos 2\alpha + \delta \cos 2\beta)^2.$$

Ces expressions peuvent facilement s'étendre à plus de deux constituants dont l'ensemble est biréfringent. Si les divers milieux ont même épaisseur, on peut remplacer l'angle de phase par la biréfringence, qui lui est proportionnelle : on retrouve alors, sans hypothèse sur le mécanisme moléculaire du phénomène, les expressions classiques ([3]) qui fournissent la biréfringence d'écoulement présentée par une solution polydispersée de particules ellipsoïdales rigides.

4. Dans l'approximation précédente, si l'on convient de représenter la lame i par le vecteur $\vec{\delta}_i$ de module δ_i et d'azimut $2\beta_i$ situé dans son plan, le vecteur $\vec{\delta}_0$, représentatif du milieu équivalent à la superposition de n milieux élémentaires, est donné par

$$\vec{\delta}_0 = \sum \vec{\delta}_i. \tag{7}$$

En effectuant les produits vectoriel et scalaire de $\vec{\delta}_0$ par lui-même, on obtient en effet les expressions suivantes, équivalentes à (5) et (6) :

$$\sum \delta_i \sin 2(\beta_0 - \beta_i) = 0; \qquad \sum \delta_i \delta_j \sin 2(\beta_i - \beta_j) = 0; \tag{8}$$

$$\sum \delta_i \delta_j \cos 2(\beta_i - \beta_j) = \delta_0^2; \qquad \sum \delta_i \cos 2(\beta_0 - \beta_i) = \delta_0. \tag{9}$$

5. La relation (7) permet, par exemple, de trouver graphiquement la biréfringence vraie d'une solution macromoléculaire en écoulement, à partir de l'effet global et des effets surajoutés (parasite, solvant) mesurés séparément.

Le résultat dépendant du gradient de vitesse G, l'évolution du phénomène en fonction de ce paramètre pourra être représentée par l'hodographe de $\vec{\delta}$(G); inversement, la notation vectorielle laisse espérer une approche plus aisée de l'analyse des systèmes complexes (polydispersité).

(1) H. Poincaré, *Théorie mathématique de la lumière*, Gauthier-Villars, Paris, 2, 1892, chap. 12.

(2) R. C. Jones, *J. Opt. Soc. Amer.*, 31, n° 1, 1941, p. 493.

(3) Ch. Sadron, *J. Phys. Rad.*, 9, 1938, p. 381.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg.*)

SPECTROSCOPIE. — *Le spectre visible de la molécule* Au Ca. Note (*) de M. **Jean Schiltz**, présentée par M. Jean Lecomte.

Le spectre de bandes de AuCa, signalé par Jean Ruamps (1), a été photographié dans des conditions plus favorables, grâce à un appareillage nouveau.

1. Le spectrographe, pour le visible et le proche infrarouge jusque 2,5 μ, utilise deux réseaux *Bausch et Lomb* de mêmes dimensions, interchangeables sur la plate-forme de l'appareil. Le premier a 2 160 traits/mm, sa plus grande luminosité correspond à 6 000 Å, on peut l'utiliser jusqu'à 8 000 Å; le second a 600 traits/mm, sa luminosité optimale, pour un angle de 28° 41′, correspond à 16 000 Å dans le premier ordre.

Les spectres sont mesurés par une échelle de cannelures graduée directement en cm^{-1} et contrôlée par les raies de lampes spectrales à gaz rares; ce contrôle a montré que l'échelle est exacte à quelque dix millièmes près, et sa graduation corrigée connue à 0,01 cm^{-1} près. C'est plus qu'il n'en faut pour pointer les raies de rotation les plus fines; il apparaît, d'autre part, très pratique de lire directement les nombres d'ondes sur un positif, avec une décimale caractéristique certaine.

Le tirage se fait avec translation du papier parallèlement aux raies sur le quart seulement de la hauteur du spectre : on est ainsi pratiquement certain de distinguer les fausses raies que peut produire une petite tache du négatif.

2. Un copeau de calcium, enveloppé dans une feuille d'or, est introduit dans le four de King et chauffé doucement dans l'argon; au rouge sombre, une réaction très vive se produit, accompagnée d'un important dégagement de chaleur : l'alliage est fondu, et forme une couche adhérente sur le fond et les parois du four. Par la suite, s'il est riche en or, il se rassemblera en globule sphérique.

Vers 1 600° apparaît d'abord un paquet d'une vingtaine de bandes, très intenses, dégradées les unes vers le violet, les autres vers le rouge, et rassemblées toutes entre 6 026 et 6 073 Å; elles présentent, à faible dispersion, l'allure d'un étroit ruban strié à bords nets. A 1 800°, d'autres rubans analogues ont apparu dans le jaune, formant le système C; un spectre continu s'étend de 6 100 à 6 300 Å environ; il se prolonge par des bandes (système B) d'abord floues, puis de plus en plus nettes quand la longueur d'onde augmente; enfin, à partir de 6 500 Å, d'autres bandes (système A) s'intercalent entre les précédentes. Toutes sont dégradées vers le violet. A 2 000°, le système C s'est prolongé jusque dans le vert, où il rejoint les premières bandes de Au_2 qui apparaissent; le système B peut être suivi à faible dispersion jusqu'à 7 370 Å, le système A jusqu'à 8 150 Å. Enfin quatre têtes A′ très faibles doivent peut-être être rattachées au système A. Au-delà de 2 000°, les bandes disparaissent par manque de

contraste dans la région 6 000-7 000 Å, sans qu'il soit possible d'en observer de nouvelles dans le reste du spectre visible.

D'autre part, lors des recherches systématiques de spectres d'absorption dans l'ultraviolet menées l'an dernier ([2]), le résultat fut négatif en ce qui concerne AuCa, AuSr et AuBa.

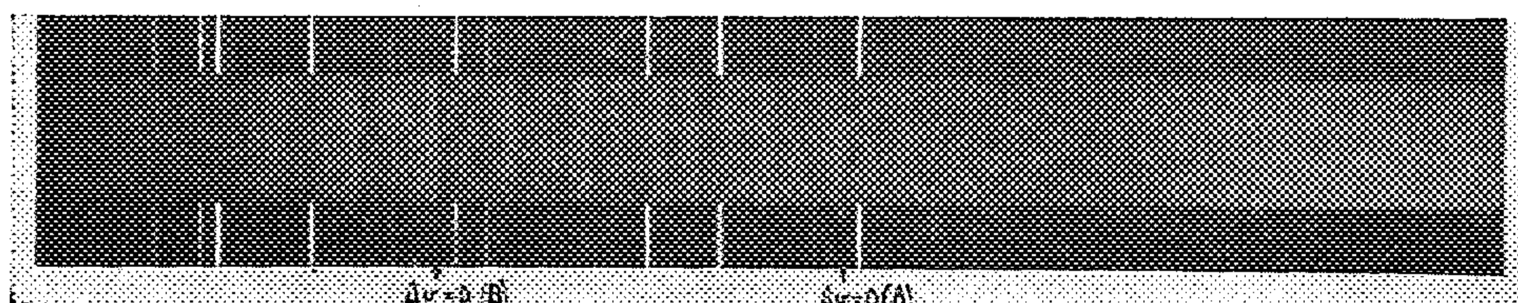


Fig. 1.

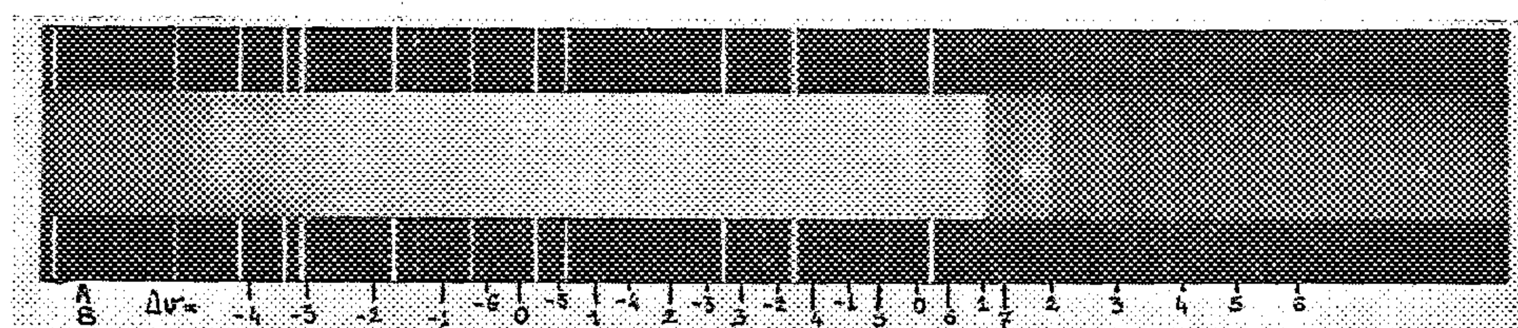


Fig. 2.

Fig. 1 et 2. — Les systèmes rouges A et B de AuCa à 1800 et à 2 000° C environ. Spectre d'étalonnage : néon.

3. A faible dispersion, les deux systèmes rouges A et B se présentent comme des suites de bandes à peu près équidistantes; cependant, une mesure plus précise montre que la distance entre deux têtes successives, partant de 180 à 190 cm^{-1}, augmente, atteint le même maximum 220 cm^{-1} pour les deux systèmes, ce maximum correspondant aux bandes les plus nettes et les plus intenses, puis décroît jusqu'à sa valeur initiale. Une représentation graphique montre qu'à la précision des mesures, la différence entre deux intervalles consécutifs est constante : 10 cm^{-1} du côté violet, 4 cm^{-1} du côté rouge.

A grande dispersion, on constate d'abord que la structure de rotation est si compliquée et si étendue que les têtes, relativement pâles et mêlées aux raies de rotation de la bande précédente, sont difficilement identifiables; du moins ne peut-on les pointer avec précision. Les plus nettes sont groupées, il s'agit probablement de séquences extrêmement serrées; on distingue dans chaque bande une branche P, pâle et courte, et une branche Q, intense et s'étendant très loin vers les courtes longueurs d'onde.

Si l'on admet que le spectre à faible dispersion a fourni pour chaque séquence la position approchée de la transition entre les niveaux les plus bas, on peut écrire les formules

$$\nu = \nu_{00} + 219 v' - 5 v'^2 - (221,8 v'' - 2 v''^2),$$

$$\nu_{00} = 14\,284,7 \text{ (système A)} \quad \text{et} \quad 15\,024,05 \text{ (système B)}-$$

Cette formule pourra probablement être améliorée après le dépouillement complet du système C, s'il a un niveau commun; on utilisera aussi les têtes Q repérées avec une certitude suffisante. Si toutefois on extrapole ces données provisoires pour obtenir un ordre de grandeur des énergies de dissociation, on trouve : pour l'état inférieur X : 6 100 cm^{-1}, soit 0,76 eV; pour les états supérieurs A et B, à partir de leur propre minimum d'énergie une valeur moyenne de 2 400 cm^{-1}, soit 0,30 eV. On peut remarquer qu'entre les deux états $^2S_{1/2}$ et $^2D_{3/2}$ de l'atome d'or, la différence d'énergie est 9 161 cm^{-1}, du même ordre de grandeur que la différence (environ 11 000 cm^{-1}) des énergies de dissociation calculées pour l'état X et pour les états supérieurs.

La figure 3 montre un positif de la bande (0, 0) du système B : tête P : 15 020,81 cm^{-1}, tête Q : 15 024,05 cm^{-1}, la plus nette des bandes

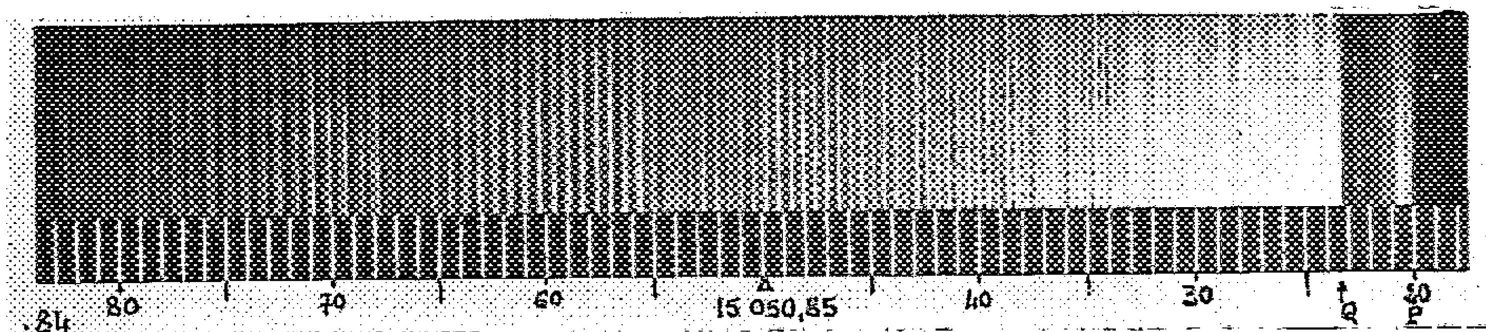


Fig. 3. — Bande (0, 0) du système B de AuCa.
L'échelle en nombres d'ondes est le spectre cannelé d'un étalon Perot-Fabry de 5 mm d'épaisseur.

du spectre rouge. Exceptionnellement, aucune autre ne la recouvre, et il semble même, qu'après 15 050 cm^{-1}, on n'observe plus les branches P et R; les anomalies périodiques de la structure de rotation seraient, non des discordances entre deux branches différentes, mais plutôt peut-être une série de perturbations.

4. Ce spectre présente une analogie indiscutable avec les systèmes A et B de AuMg, observés par J. Ruamps (1). On observe aussi pour AuBa une série de douze séquences serrées très analogues, dont la tête (0, 0) serait à 21 810 cm^{-1}, l'intervalle entre séquences étant de l'ordre de 150 cm^{-1}. Enfin, un système analogue de Au Sr, avec des têtes doubles, et certaines têtes floues, s'étend dans l'extrême rouge de 6 500 à 7 500 Å.

Le fait que, pour AuCa comme pour AuMg, l'intervalle entre niveaux, tant supérieurs qu'inférieurs, des deux principaux systèmes, est à peu près le même, confirme l'impression qu'il s'agit de transitions $^2\Pi_{3/2}$ — $^2\Sigma$ et $^2\Pi_{1/2}$ — $^2\Sigma$, les deux sous-niveaux Π étant nettement séparés.

(*) Séance du 6 mars 1961.

(1) J. Ruamps, *Annales de Physique*, 4, n° 9, 1959, p. 1111.

(2) J. Schiltz, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 682.

(*Institut de Physique, Faculté des Sciences, Lille.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Observation du deuxième système positif de l'azote dans les réactions de l'azote atomique avec quelques amines aliphatiques. Attribution au niveau* (5, 5) *d'une nouvelle bande identifiée.* Note (*) de MM. **Guy Pannetier, Louis Marsigny** et **Henri Guenebaut**, présentée par M. Georges Champetier.

Le deuxième système positif de l'azote est observé dans les émissions que donnent les amines aliphatiques avec des atomes libres d'azote. Il semblerait que cette émission permette d'attribuer aux bandes (3, 3), (4, 4) et 5, 5), cette dernière bande n'ayant pas encore été signalée, certaines des émissions d'un groupe de bandes non identifiées, observé récemment ([3]), en l'absence du deuxième système positif de l'azote, dans d'autres émissions obtenues avec l'azote actif.

Une étude spectroscopique nous a permis récemment de caractériser, dans certaines flammes atomiques, les émissions des radicaux NH($^3\Pi$ — $^3\Sigma$) — CN($^2\Sigma$ — $^2\Sigma$) — CH ($^2\Delta$ — $^2\Pi$) ([1]). Ces investigations ont été reprises en faisant réagir l'azote actif sur une plus grande variété de composés avec des temps de pose plus longs.

En dehors des émissions signalées précédemment, l'examen des spectres réalisés nous permet d'observer la présence :

A. du système ($^2\Sigma$ — $^2\Pi$) de CH dont il semble possible d'affirmer la présence au voisinage de 3 889 Å, malgré l'importante émission de la bande (o, o) du système ($^2\Sigma$ — $^2\Sigma$) de CN dans cette région, grâce à l'observation partielle de sa structure rotationnelle;

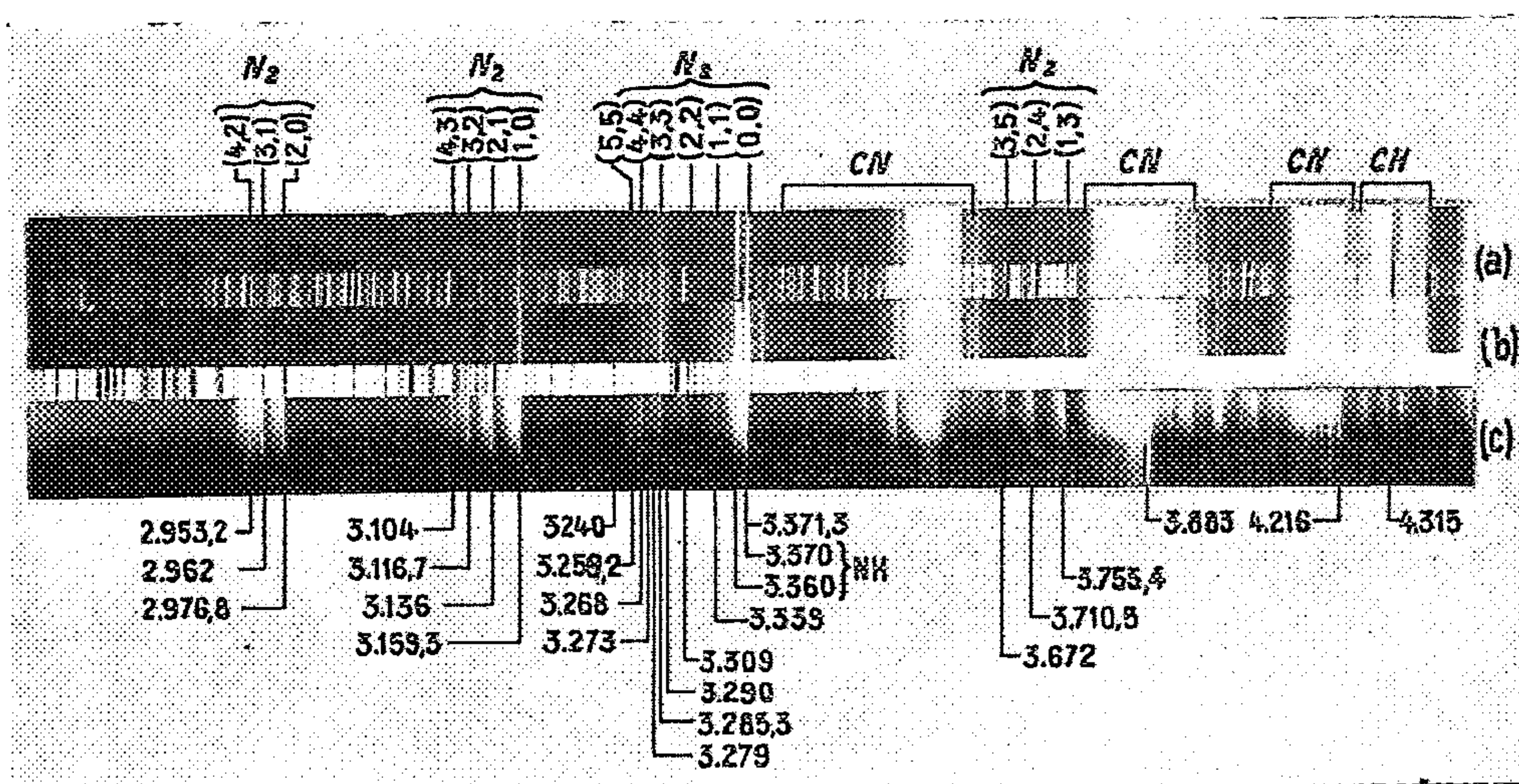
B. du deuxième système positif de l'azote ($C\,^3\Pi_u$ — $B\,^3\Pi_g$) dont la bande (o, o) située à 3 371,3 Å, est en partie confondue avec la bande (1, 1) de NH ($^3\Pi$ — $^3\Sigma$). Les émissions caractéristiques de cette transition sont actuellement bien connues et par comparaison avec le spectre 1 *c* leur présence dans les spectres des flammes d'amines aliphatiques ou de diméthylhydrazine, et d'azote activé, s'avère indiscutable ([2]), ([3]), ([4]).

Il est possible d'admettre actuellement que l'émission de cette transition soit liée à la présence d'atomes ou de molécules métastables (H, NH, CH) qui joueraient un rôle important dans la recombinaison catalytique des atomes d'azote à l'état fondamental (^4S) ([4]), ([5]). Il a été d'autre part, montré récemment par deux d'entre nous et P. Goudmand que la présence d'hydrogène atomique au sein de la luminescence de Lewis-Rayleigh (premier système positif de l'azote) était un facteur favorable à la production de molécules N_2 dans l'état $C\,^3\Pi_u$, grâce à la formation intermédiaire du radical NH dans un état d'énergie vibrationnelle élevé ([5]).

La présence du deuxième système positif de l'azote dans ce travail semble confirmer cette hypothèse, énoncée d'ailleurs précédemment ([6]), puisque d'une part les amines et certainement la diméthylhydrazine, sont des donneurs d'hydrogène ([7]), ([8]) et que d'autre part, le radical NH intervient dans les processus réactionnels;

C. du groupe de bandes situées entre 3 257 et 3 291 Å, identique à celui que Jennings et Linnett ont observé récemment, sans parvenir à en préciser l'origine dans les flammes d'azote actif et d'un certain nombre de corps et en l'absence complète, semble-t-il, des émissions caractéristiques du deuxième système positif de l'azote ([9]). Il apparaît possible d'y caractériser un certain nombre de bandes dont l'orientation est difficile à préciser, mais dont les têtes les plus apparentes se situent aux longueurs d'onde suivantes : 3 259, 3 268, 3 285 et 3 291 Å.

A l'appui de ces observations, et en particulier du deuxième système positif de l'azote, il est possible d'attribuer les émissions dont les têtes des bandes sont situées respectivement à 3 285 et 3 268 Å, aux bandes (3, 3)



(*a*) Flamme, azote activé (excès)—$(C_2H_5)_3N$;
(*b*) Flamme normale, azote activé—$(C_2H_5)_3N$;
(*c*) Spectre de la décharge électrique dans $(CH_3)_2N—NH_2$.

et (4, 4) de la séquence ($v' - v'' = 0$) de ce deuxième système positif de N_2. L'émission des bandes (1, 1) et (2, 2) de cette séquence, situées respectivement à 3 339 et 3 309 Å, ne sont observées ni dans les flammes d'amines aliphatiques ou de diméthylhydrazine et d'azote activé, ni dans le spectre de la décharge à travers la diméthylamine. Pearse et Gaydon signalent toutefois que leur intensité peut varier considérablement selon les conditions d'excitation, et qu'elles peuvent être extrêmement faibles lorsque de l'azote pur est utilisé.

En utilisant d'autre part les données vibrationnelles de la molécule N_2, dans les états $C\,^3\Pi_u$ et $B\,^3\Pi_g$, pour le calcul de la fréquence de la tête de bande (5, 5) du deuxième système positif de N_2, nous obtenons $\nu_{(5,5)}$ calculée = 30 673 cm^{-1}, $\lambda_{(5,5)}$ calculée = 3 260,2 Å, ce qui correspond d'une manière satisfaisante avec la valeur mesurée qui est 3 259,2 Å.

L'énergie de dissociation de la molécule N_2 à l'état $C\,^3\Pi_u$ est

de 2,29 eV (18 476 cm^{-1}), la limite de dissociation de cet état étant à 107 460 cm^{-1}. Bien que touché par la prédissociation dont la limite est située à 97 970 ± 70 cm^{-1} ([10]) le cinquième niveau vibrationnel de l'état $C\,^3\Pi_u$, s'il existe, est situé assez loin de la limite de dissociation. Dans ces conditions, une transition à partir de ce niveau semble possible et l'identification de la bande située à 3 259,2 Å avec la bande (5, 5) de la transition ($C\,^3\Pi_u$ — $B\,^3\Pi_g$) paraît vraisemblable.

Une étude de la structure rotationnelle nous permettra de confirmer éventuellement cette hypothèse.

(*) Séance du 13 mars 1961.

([1]) G. Pannetier, H. Guenebaut et L. Marsigny, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1670.
([2]) R. Mecke et Pr. Lindau, *Phys. Z.*, 25, 1924, p. 277.
([3]) D. Coster, F. Brons et Van der Ziehl, *Z. Phys.*, 86, 1933, p. 411.
([4]) N. R. Tawde et D. D. Desai, *Proc. Nat. Inst. Sc.*, 23, 1957, p. 119.
([5]) H. Guenebaut, G. Pannetier et P. Goudmand, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1480.
([6]) G. Pannetier, P. Goudmand, H. Guenebaut et L. Marsigny, *J. Chim. Phys.*, 1960, p. 959.
([7]) C. F. Cullis et D. J. Waddington, *Trans. Faraday Soc.*, 53, 1957, p. 1317.
([8]) C. F. Cullis et B. A. Khokhar, *7th Symposium Int. on Combust.*, p. 171.
([9]) K. R. Jennings et J. W. Linnett, *Trans. Faraday Soc.*, 56, 1960, p. 1737.
([10]) A. G. Gaydon, *Dissociation Energies*, 2e éd. Chapman and Hall Ltd, chap. VI et IX.

(*Laboratoire de Chimie générale du Centre d'Orsay de la Faculté des Sciences de Paris, 12, rue Cuvier, Paris, 5e.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Anomalies dans les distributions angulaires de particules α diffusées inélastiquement par le fer* 56 *et le nickel* 58. Note (*) de

MM. **René Beurtey**, **Philippe Catillon**, **Robert Chaminade**, Mlle **Monique Crut**, Mme **Henriette Faraggi**, MM. **André Papineau**, **Jean Saudinos** et **Jacques Thirion**, présentée par M. Francis Perrin.

L'étude des distributions angulaires des α diffusés inélastiquement par ^{56}Fe et ^{58}Ni a montré que la théorie de Blair ne permettait pas d'obtenir la parité des niveaux peu excités, contrairement à ce qui se passe pour les niveaux les plus fortement excités. Ceci suggère que les deux mécanismes d'excitation soient différents.

Une étude préalable [1], [2], [3] a montré que les distributions angulaires des particules α associées aux niveaux les plus fortement excités par (α, α′) (respectivement 2^+ et 3^-) présentent les caractères essentiels prédits par Blair dans sa théorie de diffusion inélastique diffractionnelle [4]. Le fait que les niveaux, d'énergie comprise entre celle du 1er niveau 2^+ et du niveau 3^- précédemment cités soient moins facilement excités que ces derniers, suggère que les deux mécanismes d'excitation peuvent être différents. Ceci se reflète dans nos expériences, par des distributions angu-

Fig. 1.

Fig. 3.

laires de particules α correspondantes qui ne peuvent plus être interprétées par la théorie de Blair. Une application directe de cette théorie attribuerait en effet la mauvaise parité à certains de ces niveaux.

Le système de détection décrit ailleurs [5] a une résolution en énergie de 0,6 %. Les cibles d'isotopes séparés de 2-3 mg/cm² étaient obtenues au séparateur de Harwell. La figure 1 donne un exemple de spectres d'énergie de particules α émises à un angle donné. La figure 2 montre les distributions angulaires des particules α associées aux différents niveaux représentés sur la figure 1 ainsi que les sections efficaces relatives d'excitation de ces

niveaux. La figure 3 est un tableau récapitulatif des niveaux excités par (p, p') [6], [7], (e, e') [8], [9] et (α, α'). Les spins indiqués sont ceux établis avec quasi-certitude par radioactivité, diffusion (e, e') ou mesure de corrélations.

Comparant les distributions angulaires de la figure 2 au modèle de Blair, on attribuerait une parité paire aux niveaux A, C, F, tandis que les niveaux B, D, E, G, auraient la parité impaire.

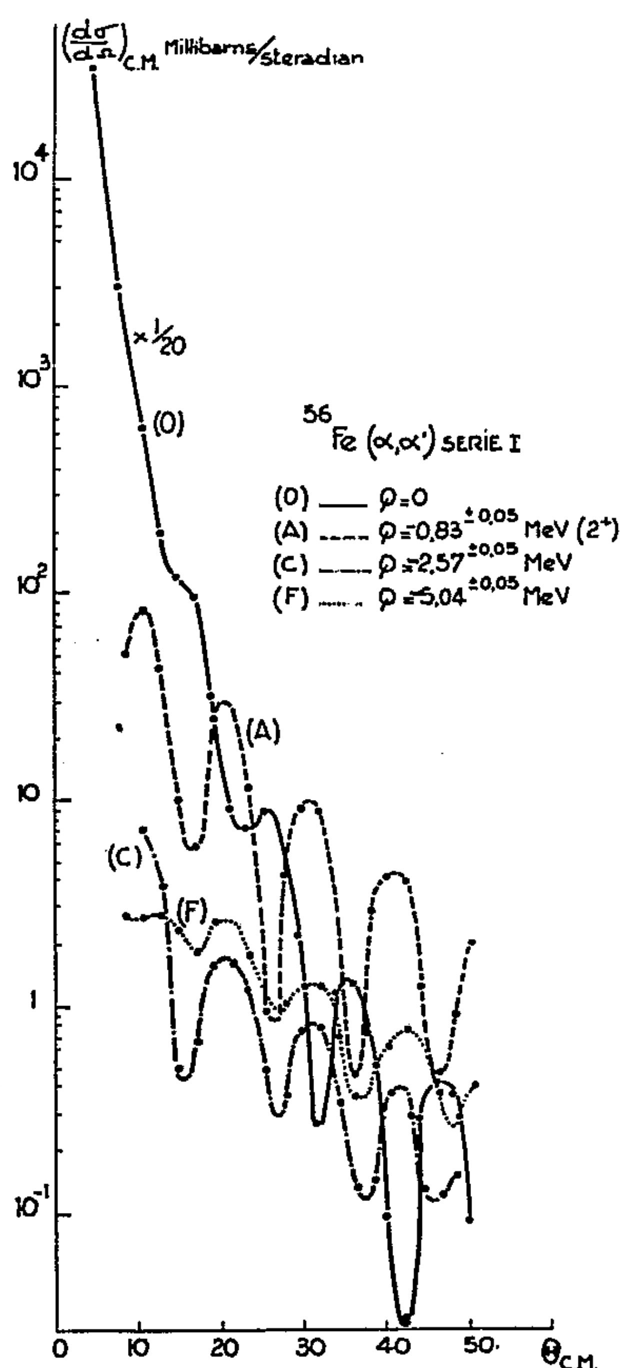


Fig. 2 *a*.

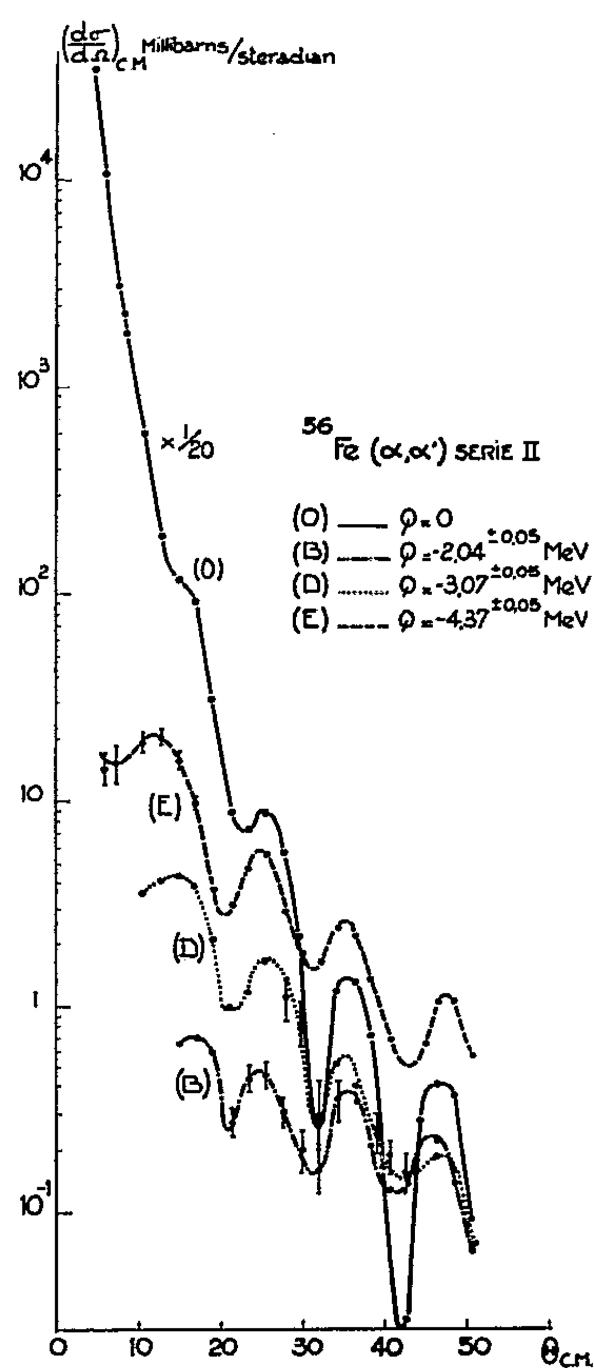


Fig. 2 *a'*.

Nous reportant à la figure 3 nous voyons que l'attribution de parité est exacte pour les niveaux les plus fortement excités (A et E), pour le niveau C de ^{56}Fe et vraisemblablement pour le niveau C de ^{58}Ni [en l'identifiant avec le niveau 2^+ obtenu par (e, e'), la différence d'énergie entre les deux mesures étant compatible avec les erreurs expérimentales].

Par contre les niveaux B de ^{56}Fe (2,04 MeV) et de ^{58}Ni (2,48 MeV) sont, contrairement à ce que prévoit l'application directe de la théorie de Blair, des niveaux de parité paire. Ces niveaux sont 4^+ et seraient dus à une excitation à deux phonons [8], [10]. Ceci est en bon accord avec le fait qu'ils sont moins fortement excités par (α, α') que les niveaux dus à un phonon comme le premier niveau 2^+. De même la distribution angulaire associée

au niveau D de ^{56}Fe qui vraisemblablement s'apparente au niveau à 3,5 MeV de la diffusion (e, e') ne présente pas le caractère de phase attendu.

De cette analyse, on voit qu'on peut appliquer la théorie de Blair aux niveaux les plus fortement excités A (premier niveau 2^+) et E (3^-). Pour les autres, tels que les niveaux B où l'on a affaire à une excitation à deux phonons, elle n'est plus applicable, suggérant non plus une excitation directe des niveaux mais un processus de double excitation ([11]).

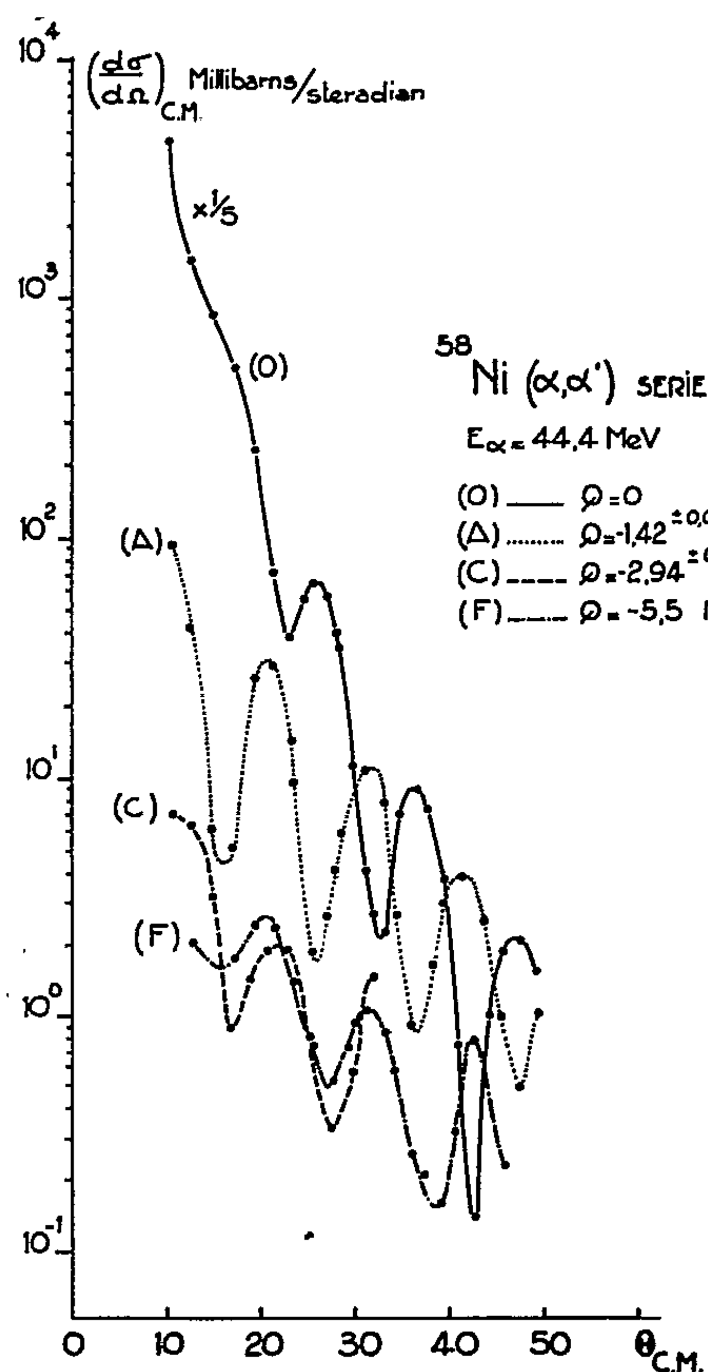


Fig. 2 *b*.

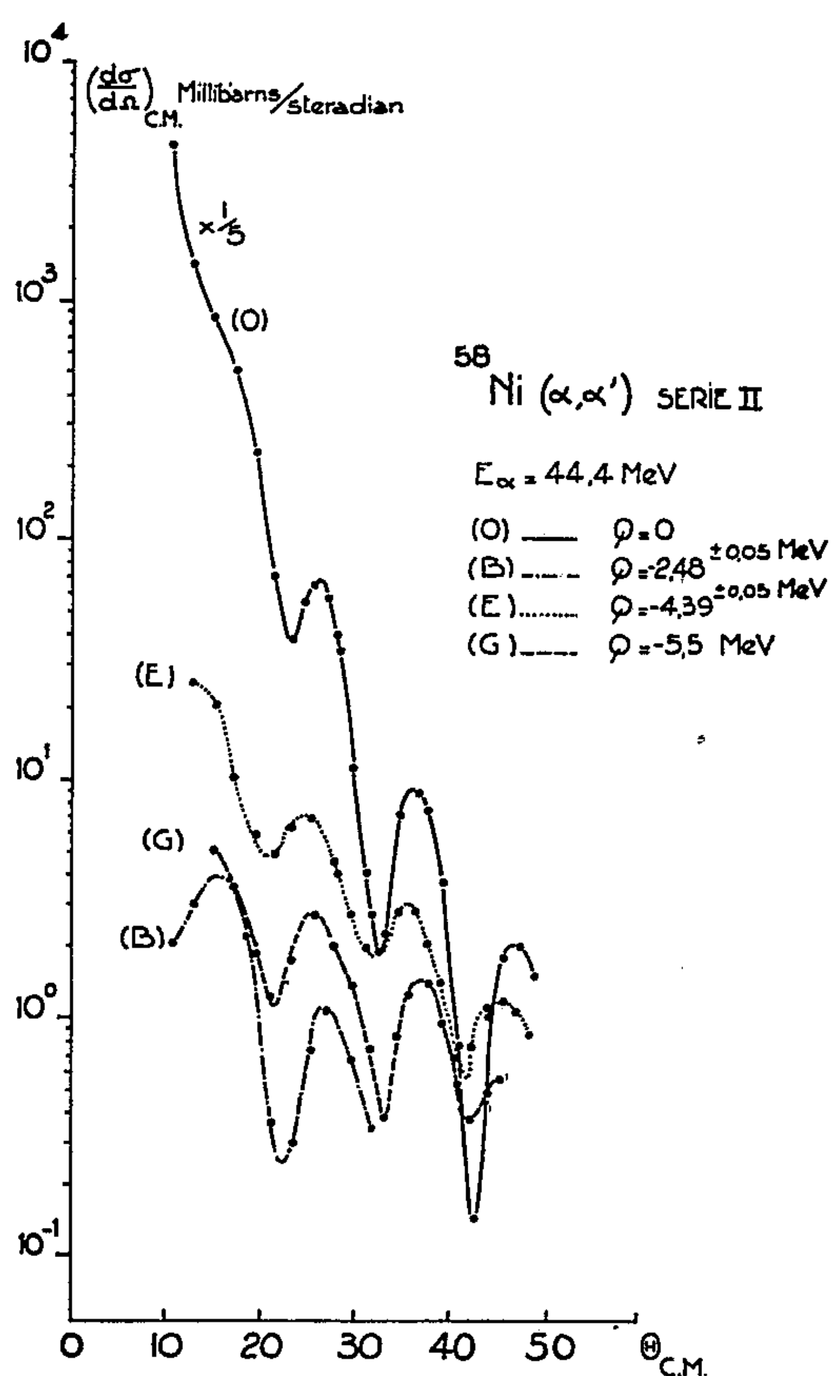


Fig. 2 *b'*.

(*) Séance du 13 mars 1961.

(1) D. K. McDaniels et J. S. Blair, *Nuclear Phys.*, 17, 1960, p. 614.

(2) R. Beurtey, P. Catillon, R. Chaminade, M. Crut, H. Faraggi, A. Papineau, J. Saudinos et J. Thirion, *J. Phys. Rad.*, 21, 1960, p. 339.

(3) M. Crut, D. R. Sweetman et N. S. Wall, *Nucl. Phys.*, 17, 1960, p. 655.

(4) J. S. Blair, *Phys. Rev.*, 115, 1959, p. 928.

(5) R. Chaminade, M. Cros, A. Papineau et J. Saudinos, *Nucl. Instr.* (sous presse),

(6) M. Mazari, A. Sperduto et W. W. Buechner, *Phys. Rev.*, 107, 1957, p. 365.

(7) C. H. Paris et W. W. Buechner, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 2, 1957, p. 61, U 11.

(8) H. Crannell, R. Helm, H. Kendall, J. Oeser et M. Yearian (sous presse).

(9) J. B. Bellicard, Communication privée.

(10) K. Alder, A. Bohr, T. Huus, B. Mottelson et A. Winther, *Rev. Mod. Phys.*, 28, 1956, p. 432.

(11) J. S. Blair, Communication indirecte.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Origine d'un rayonnement γ intense lié à l'absorption de neutrons lents par l'uranium* 235. Note (*) de MM. **Francis Netter**, **Charles Corge**, **Jean Julien**, **Vinh-Dinh Huynh** et **Joseph Morgenstern**, présentée par M. Francis Perrin.

Le rayonnement γ de 4,49 MeV observé à Chalk-River dans l'absorption des neutrons lents par ^{235}U a été étudié en sélectionnant les neutrons par la méthode du temps-de-vol et en distinguant ainsi les résonances où prédomine la capture radiative. Il apparaît que le spectre des rayonnements γ de capture radiative des neutrons dans ^{235}U présente vers 4,5 MeV une composante intense.

Bartholomew et Campion ([1]) ont mis récemment en évidence la présence dans le spectre de rayonnements γ émis par un échantillon de ^{235}U soumis à l'action des neutrons d'une pile atomique, d'une composante anormalement intense à l'énergie de 4,49 MeV. Ces mesures sont effectuées avec un pouvoir de résolution élevé, mais elles ne permettent pas de distinguer entre les rayonnements associés instantanément à l'absorption d'un neutron par ^{235}U, qu'il s'agisse d'une capture radiative ou d'une fission, et ceux, différés, émis par les divers produits de fission qui s'accumulent dans l'échantillon. Les auteurs attribuent le rayonnement de 4,49 MeV observé à la radioactivité de ^{90}Rb, tout en n'observant pas dans les mêmes proportions les autres rayonnements de ^{90}Rb et ^{87}Br à des énergies différentes.

Pour mettre à l'épreuve cette interprétation, nous avons essayé d'étudier les rayonnements γ émis lors de l'absorption dans ^{235}U des neutrons sélectionnés par temps-de-vol à l'accélérateur linéaire de Saclay. Les mesures analogues à celles poursuivies sur les matériaux non fissiles ([2]) ne permettent qu'une sélection relativement grossière de l'énergie des rayonnements γ mais elles donnent la possibilité d'observer des pics de résonances, les uns relatifs à des niveaux où la fission est au moins aussi intense que la capture radiative (résonances produites par des neutrons d'énergie 8,79 ou 19,3 eV) et les autres au contraire, relatifs à des niveaux où la capture radiative prédomine (résonances produites par des neutrons de 4,84 ou 11,65 eV) ainsi que des pics dans des cas intermédiaires (comme la résonance due aux neutrons de 12,4 eV). Par ailleurs les rayonnements γ émis par les produits de fission sont englobés dans le comptage de bruit de fond entre les pics de résonance, car ils ne sont pas liés au temps-de-vol des neutrons. La résolution dans ces mesures de temps-de-vol est voisine de 0,07 μs/m.

L'échantillon utilisé n'était que de l'oxyde d'uranium enrichi à 20 % en ^{235}U. La présence de quantités importantes de ^{238}U n'est pas un

obstacle essentiel compte tenu de la faible énergie de liaison des neutrons dans ^{238}U (4,63 MeV) et de l'analyse par temps-de-vol. La disparition ou l'apparition des résonances dues à l'absorption des neutrons dans ^{238}U constitue un bon repère pour la discrimination énergétique des rayonnements γ. Ceux-ci sont analysés dans un cristal d'iodure de sodium activé au thallium de 12,5 cm de diamètre sur 15 cm d'épaisseur associé à un photomultiplicateur Dumont 6363. Les impulsions après amplification convenable sont sélectionnées par deux analyseurs d'amplitude à un canal avant d'être enregistrées dans deux sélecteurs de temps-de-vol à 1000 canaux. L'analyse en amplitude est régulièrement contrôlée à l'aide du rayonnement de 4,43 MeV émis par une source Po-Be (avec une résolution de 9 % à mi-hauteur du pic). Le cristal est protégé des neutrons diffusés par une couche de ^{10}B.

La sélection en amplitude est effectuée simultanément ou successivement sur les bandes d'énergie suivantes : 4,25-4,65 MeV, 4,7-5,2 MeV, 3,2-3,7 MeV, supérieure à 5,2 MeV.

L'étude du comptage entre les résonances met en évidence l'augmentation relative de ce comptage avec la durée de l'expérience (accumulation des produits de fission) mais démontre, en mesurant l'intensité immédiatement après un arrêt de l'accélérateur, qu'on ne peut pas rendre compte (il s'en faut d'un ordre de grandeur) de ce comptage par les activités de relativement longue période (de l'ordre de la seconde ou davantage). Il s'agit surtout de rayonnements instantanés ou de très courte période.

En revanche l'intensité dans les pics de résonance favorise bien les rayonnements γ dans la bande d'énergie 4,25-4,65 MeV par rapport à ceux de la bande 4,7-5,2 MeV, ceci spécialement pour les résonances où la capture prédomine. Malgré une faible précision statistique, des différences significatives apparaissent entre les deux types de résonances. A titre d'exemple le tableau suivant illustre ces variations exprimées à un facteur constant près.

Résonance (eV).	$\frac{\text{Intensité détectée entre 4,25 et 4,65 MeV}}{\text{Intensité détectée entre 4,7 et 5,2 MeV}}$,
4,84	3,5 (± 30 %)
8,79	1,5 (± 10 »)
11,65	3 (± 20 »)
19,3	1,7 (± 10 »)

En conclusion il paraît raisonnable d'expliquer les résultats obtenus à Chalk-River par la conjonction de deux effets :

1° L'existence certaine de rayonnements émis par quelques produits de fission.

2° Une brusque montée du spectre des rayonnements γ de capture radiative vers 4,5 MeV. Il est vraisemblable que ce spectre ne comporte

au-dessus de 4,7 MeV que des composantes peu intenses et que la première raie intense due à la capture radiative se situe vers 4,5 MeV. L'évaluation de son intensité serait dans le cas des mesures de Bartholomew et Campion rendue impossible à cause de la contribution de ^{90}Rb qui s'y superposerait.

(*) Séance du 13 mars 1961.

(1) G. A. BARTHOLOMEW et P. J. CAMPION, *Symposium sur la Recherche physique avec des neutrons de pile*, A. I. E. A., Vienne, octobre 1960.

(2) J. JULIEN, C. CORGE, V.-D. HUYNH, F. NETTER et J. SIMIC, *J. Phys. Rad.*, **21**, 1960, p. 423.

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — *Une expérience de double résonance quadripolaire.* Note (*) de M. **Lucien Guibé**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous avons précédemment rapporté l'observation des résonances quadripolaires pures dans la 4-picoline ([1]).

Dans ce corps, comme dans la pyridine, le facteur d'asymétrie du gradient de champ électrique prend une valeur élevée (0,34) qui nous a laissé espérer observer la transition entre les deux niveaux A et B ([2]), considérée jusqu'ici comme inobservable ([3]) : nous avons pu observer la raie correspondante dans la 4-picoline en 1960 ([4]).

Ici, nous étudions chacune de ces résonances pendant qu'un champ radiofréquence auxiliaire en sature une autre. On peut prévoir le résultat d'une telle expérience en utilisant la théorie du maser à trois niveaux ([4]). Cependant, on ne peut obtenir qu'une prévision de caractère qualitatif, car la connaissance exacte des populations des différents niveaux exigerait celle des mécanismes de relaxation entre ces niveaux, qui ne sont pas connus dans le cas présent.

Les schémas suivants permettent d'illustrer ces prévisions :

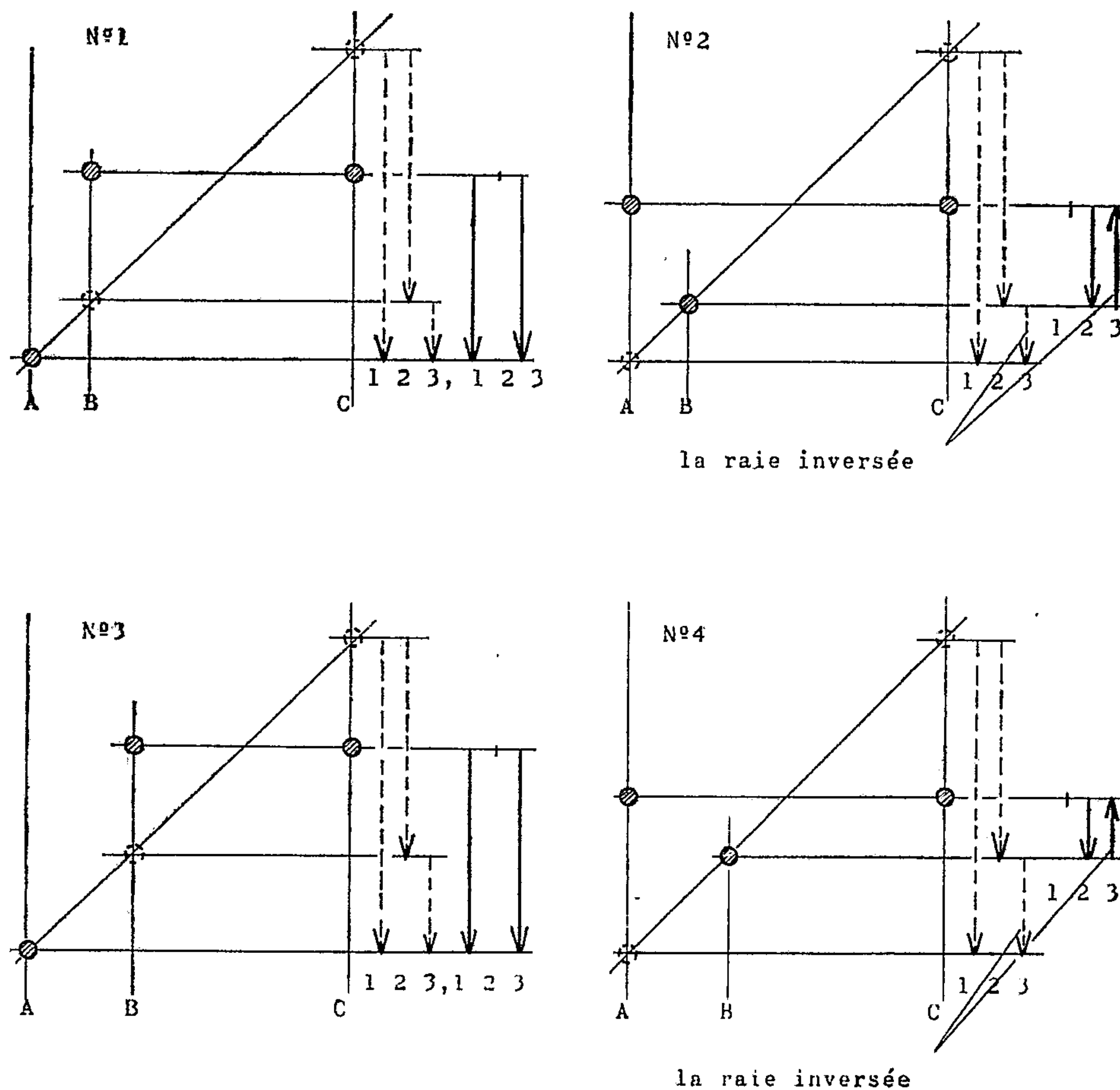
Sur trois droites verticales on porte trois points d'ordonnées proportionnelles aux différences de population des niveaux en l'absence de tout champ radiofréquence, les écarts entre les abscisses de ces droites sont aussi proportionnels à ces différences de population, de sorte que les trois points sont alignés. Puis on porte les points correspondants à la saturation d'une transition (B-C, par exemple dans le cas du schéma n° 1) : le point A n'est pas modifié, les points B et C ont alors une ordonnée commune, moyenne de celles qu'ils avaient précédemment, la saturation correspondant à l'égalisation des populations des niveaux entre lesquels elle a lieu.

L'expérience confirme les résultats attendus :

Le cas le plus frappant est celui du renforcement de la raie $\nu_3 = 755$ kHz par saturation de la transition B-C correspondant à la raie $\nu_2 = 2,932$ MHz ; c'est le cas des schémas 1 et 3, où la longueur des vecteurs « pointillés » et « pleins » proportionnels aux différences de population indiquent les intensités des raies de résonance en l'absence et en présence du champ de saturation.

On peut alors se demander s'il n'est pas possible, en saturant la raie $\nu_1 = 3,688$ MHz (transition A-C) d'observer un signal d'émission correspondant au changement de signe des différences de populations entre les niveaux A et B. En l'absence de données précises sur les mécanismes de relaxation, on peut considérer que l'inverse des temps de relaxation (ou les probabilités de transition sous l'influence des mouvements de torsion qui contribuent à la relaxation), variant comme le carré de la fréquence

de résonance quadrupolaire ([6]), l'écart entre les populations des niveaux A et B se trouve être supérieur à celui que fournirait une répartition proportionnelle aux différences d'énergies. C'est pourquoi nous avons ajouté aux schémas 1 et 2 les schémas 3 et 4 où l'écart entre les ordonnées et les



Dans les deux schémas du haut, les différences de populations en l'absence de tout champ radiofréquence sont proportionnelles aux différences d'énergie des niveaux correspondants; dans les deux schémas du bas elles correspondent à une répartition plus probable selon les théories de la relaxation (écart entre les populations des niveaux A et B plus grand que dans le cas des schémas 1 et 2).

Les schémas *de gauche* correspondent à la saturation de la raie $\nu_2 = 2{,}932$ MHz (transition B-C); ceux de droite correspondent à la saturation de la raie $\nu_1 = 3{,}688$ MHz (transition A-C).

A droite de chaque schéma, les flèches indiquent les intensités des raies en l'absence et en présence du champ de saturation.

Les lettres A, B, C, repèrent les niveaux et les chiffres 1, 2, 3, les raies ν_1, ν_2, ν_3.

abscisses de A et B ont été augmentés : on peut alors voir que l'inversion de signe obtenue conduit à un signal de l'ordre de grandeur ou inférieur au signal en l'absence de champ de saturation; ce qui explique que nous n'ayons pas pu l'observer.

L'analyse précédente rend aussi compte de la différence observée entre les atténuations des raies $\nu_2 = 2{,}932$ MHz et $\nu_1 = 3{,}688$ MHz, atténuations respectives de 0,7 et 0,9 fois l'intensité en l'absence de champ de saturation, différence qui apparaît en comparant les schémas 1 et 3 d'une part, 2 et 4 d'autre part.

L'état polycristallin de l'échantillon entraîne une réduction de l'efficacité de la saturation par suite de l'intervention d'un terme en $\cos\theta$ où θ est l'angle entre l'axe du gradient de champ électrique et le champ radiofréquence de saturation. Cet effet peut être négligé car le dispositif expérimental permet d'appliquer une intensité radiofréquence suffisante pour atteindre la saturation.

Dans la 4-picoline, les temps de relaxation sont de l'ordre de grandeur de la seconde et la largeur de raie est du type inhomogène, de sorte qu'on peut saturer la raie sans l'élargir de façon décelable. Il en résulte que le dédoublement de la raie, lié à la finesse de celle-ci et à la fréquence (80 Hz) de balayage du spectrographe, subsiste inchangé en présence de la saturation.

Les résonances sont observées avec un spectrographe de Pound et Watkins à modulation de fréquence équipé d'un dispositif de double irradiation, qui sera décrit dans une lettre au *Journal de Physique.*

(*) Séance du 13 mars 1961.

(1) L. Guibé, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3014.

(2) On rappelle que pour un noyau de spin 1 l'hamiltonien d'interaction quadripolaire admet les états propres suivants (3) :

$$\text{A}: \quad E = (1+\eta)K, \qquad \psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 + \psi_{-1});$$

$$\text{B}: \quad E = (1-\eta)K, \qquad \psi_B = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1 - \psi_{-1});$$

$$\text{C}: \quad E = \quad -2K, \qquad \psi_C = \psi_0.$$

(3) P. A. Casabella et P. J. Bray, *J. Chem. Phys.*, 28, 1958, p. 1182.

(4) L. Guibé, *Colloque Ampère*, Pise, 1960.

(5) N. Bloembergen, *Phys. Rev.*, 104, 1956, p. 324.

(6) Das et Hahn, supplement I to *Solid State Physics*, Academic Press, Inc., 1958.

(*Laboratoire d'Électronique et de Radioélectricité,*
33, *avenue du Général-Leclerc, Fontenay-aux-Roses,* Seine, P. B. nº 9.)

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — *Polarisation dynamique des protons de la poudre de diphényl-picryl-hydrazyl par saturation de la résonance électronique en champ faible.* Note (*) de M. **You-Hing Tchao**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Introduction. — L'effet Overhauser sur les protons du (D. P. P. H.) diphényl-picryl-hydrazyl, cristallisé dans le benzène a été déjà étudié en champ directeur fort (3300 Oe) d'une part [1], [2], [3], [4], et en champ très faible d'autre part [5]. Je décris ici des expériences où le champ directeur est de 19,3 Oe (fréquence électronique, $\nu_e = 54$ MHz; fréquence nucléaire, $\nu_n = 82$ kHz). J'ai adopté ces conditions expérimentales pour éviter :

a. les phénomènes parasites (effet à « plusieurs quanta ») que nous avions observés [1] en champ fort;

b. la superposition des raies électronique et nucléaire de même fréquence inévitable en champ directeur très faible [5].

De plus, il est facile de réaliser un générateur de forte puissance à 54 MHz (120 w). Pour chaque valeur de la puissance, j'ai enregistré le signal nucléaire (82 kHz) et le signal électronique (54 MHz) et j'ai mesuré leur largeur et leur amplitude. J'ai aussi enregistré le signal électronique à 82 kHz (champ directeur nul) et sa comparaison avec le signal nucléaire de même fréquence me permettait de mesurer directement le coefficient de fuite [6], $f = 1 - T_1/(T_1)_0$ (T_1, temps caractérisant la relaxation des noyaux par l'intermédiaire des électrons; $(T_1)_0$, temps caractérisant les autres modes de relaxation.). D'autre part, les déplacements « paramagnétiques » [7] décelés en champ élevé et qui sont proportionnels au champ directeur, deviennent négligeables dans un champ directeur $H_0 = 19,3$ Oe, on peut donc obtenir une vraie largeur de la raie nucléaire de D. P. P. H.

2. Appareillage (*fig.* 1).

3. Résultats obtenus (*fig.* 2, 3 et 4). — Lorsque le niveau de l'émetteur de puissance est très faible $\left(H_1 \ll H_{1s} = 1/\gamma_e\sqrt{T_1T_2}\right)$ la raie nucléaire à 82 kHz est inobservable, et la raie électronique de même fréquence a une largeur de 1,1 Oe; le rapport signal/bruit est de 25 environ; la raie électronique à 54 MHz a pour largeur $\Delta H_E = 1,18$ Oe. Lorsqu'on augmente le niveau de l'émetteur ($H_1 = 0,33$ Oe) la raie nucléaire à 82 kHz apparaît puis est amplifiée progressivement. En même temps la raie électronique 54 MHz s'élargit ($H_E = 1,2$ Oe) et son amplitude décroît de 20 % environ. Les deux raies ont d'abord sensiblement la même largeur (pour $H_1 = 0,66$ Oe, $\Delta H_N = 1,34$ Oe, $\Delta H_E = 1,33$ Oe). L'amplitude de la raie nucléaire croît rapidement dans la région 0,66 Oe $< H_1 <$ 1,33 Oe, puis elle atteint un palier et sa largeur se stabilise à $\Delta H_N = 2,1 \pm 0,1$ Oe, tandis que l'amplitude de la raie électronique 54 MHz continue à décroître

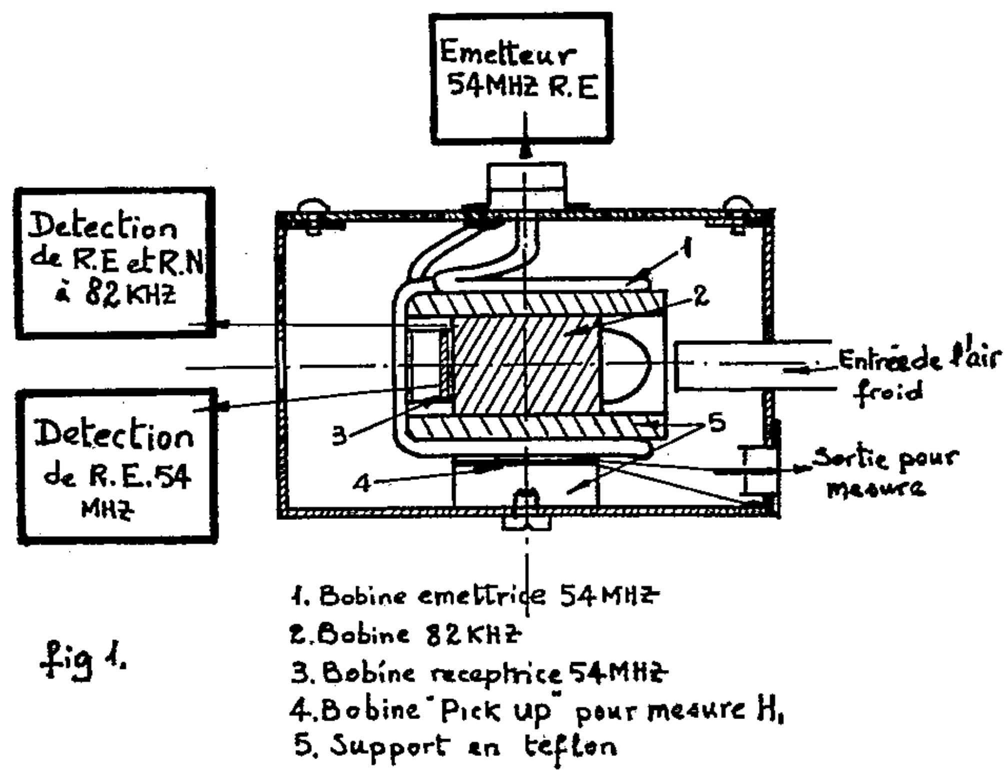


fig 1.

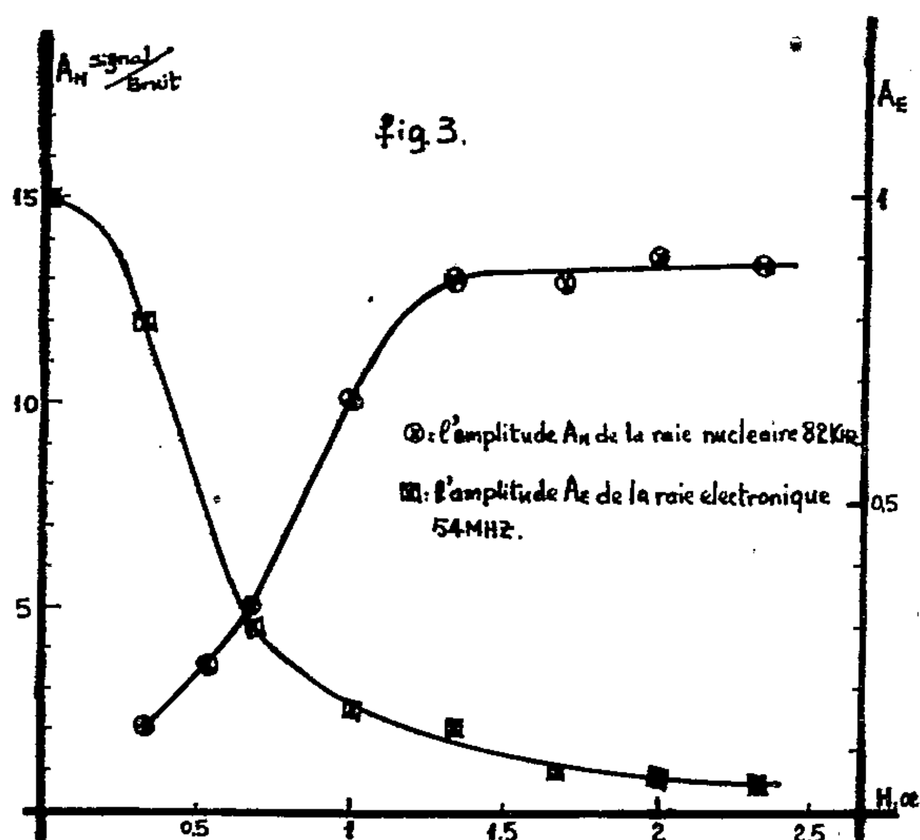


fig. 3.

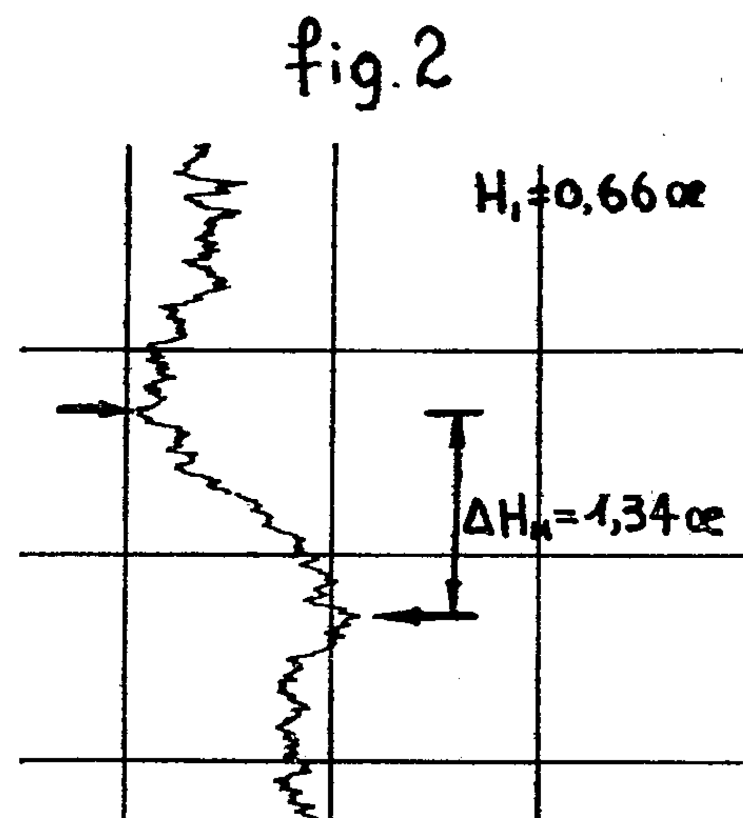


fig. 2

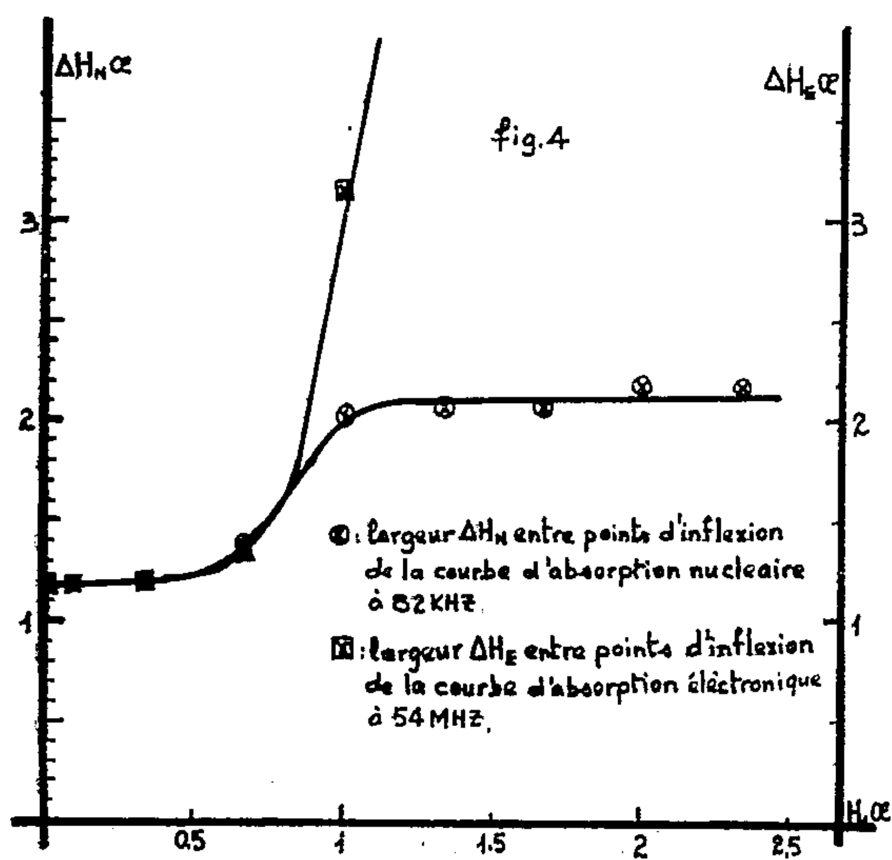
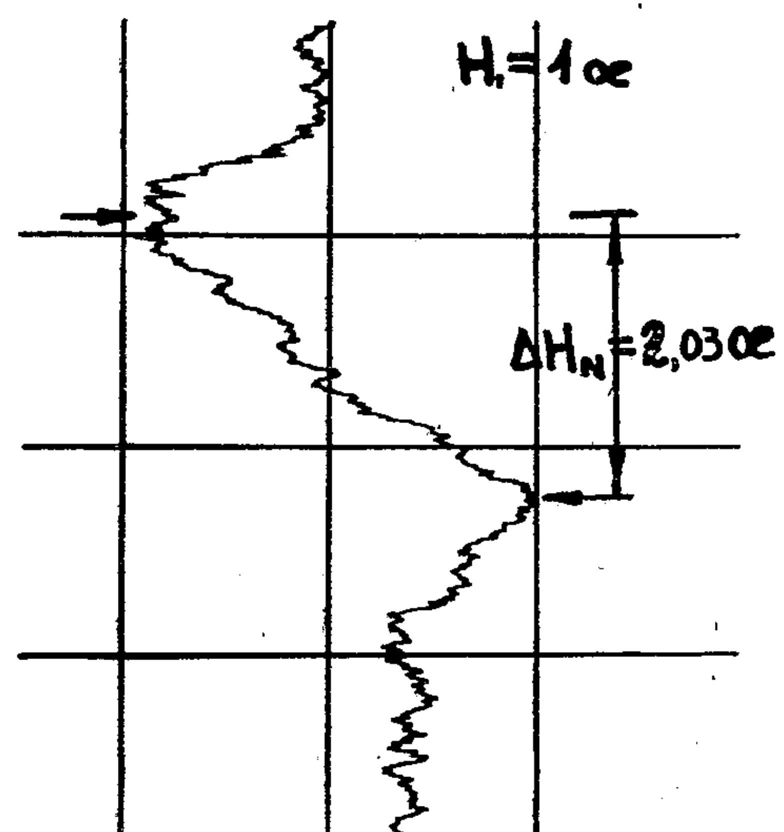


fig. 4



uniformément et sa largeur ΔH_E continue à croître et devient très supérieure à ΔH_N.

4. Discussion. — *a. Amplification du signal nucléaire* (*fig.* 3). — L'effet observé est une amplification du signal d'absorption nucléaire sans retournement. Il s'agit donc de l'effet Overhauser proprement dit, ce qui confirme la nature « scalaire » du couplage électron-noyau. Le fait que le signal nucléaire atteigne un palier indique que la saturation de la raie électronique était complète et que j'ai atteint l'effet Overhauser maximal. Mais l'intérêt principal de cette expérience est de nous avoir mené à comparer l'intensité du signal nucléaire maximal à celle du signal électronique de même fréquence; ces deux intensités sont égales. Il en résulte ([6]) qu'on a obtenu la valeur théorique de l'amplification avec $f = 1$. Ceci indique que les noyaux se relaxent par l'intermédiaire des électrons seulement ($(T_1)_0 \gg T_1$).

b. Largeur de la raie nucléaire. — La variation de largeur dans la région $0{,}33$ Oe $< H_1 < 1$ Oe (*fig.* 4) s'interprète par le fait que la raie électronique est alors plus étroite que la raie nucléaire, le facteur d'amplification est alors beaucoup plus important au centre de la courbe d'absorption nucléaire que dans les ailes de cette courbe. Dès que la saturation de la résonance électronique est suffisante pour que $\Delta H_E > \Delta H_N$, ce phénomène parasite disparaît et le signal nucléaire prend sa largeur propre $\Delta H_N = 2{,}1 \pm 0{,}1$ Oe.

D'autre part, nous n'observons pas le rétrécissement de la raie nucléaire observé dans nos expériences d'effet Overhauser en champ fort ([1]). Ces rétrécissements étaient dus à la suppression des déplacements paramagnétiques ([7]) lorsqu'on sature la résonance électronique, mais ici les déplacements paramagnétiques qui sont proportionnels au champ directeur sont négligeables et l'effet de rétrécissement ne peut se manifester; cette observation confirme donc la théorie du rétrécissement en champ fort donnée précédemment.

(*) Séance du 13 mars 1961.

([1]) Y. H. Tchao et J. Hervé, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 700.
([2]) H. G. Beljers, L. Van der Kint et J. S. Van Wieringen, *Phys. Rev.*, 9, 1954, p. 1685.
([3]) G. Berthet et R. Gendrin, *Arch. Sc.*, 11, 1958, p. 272.
([4]) E. Erb, J. L. Motchane et J. Uebersfeld, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3050.
([5]) Y. H. Tchao, *Colloque Ampère*, Pise, septembre 1960.
([6]) A. Abragam, *Colloque du C. N. R. S.*, 1958.
([7]) J. Hervé, R. Reimann et R. D. Spence, *Colloque Ampère*, Pise, septembre 1960.

(*Laboratoire d'Électronique et Radioélectricité de la Sorbonne*, B. P. nº 9, *Fontenay-aux-Roses, Seine.*)

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — *Transfert de charge et hamiltonien de spin de l'ion* Cr^{3+} [1]. Note de M. **Roger Lacroix**, présentée par M. Louis de Broglie.

La théorie de la résonance paramagnétique de l'ion Cr^{3+} a déjà fait l'objet d'assez nombreux travaux, cependant certaines conséquences des liaisons partiellement covalentes qui existent entre cet ion et son environnement semblent ne pas avoir été mises en évidence. C'est ce que nous nous proposons de faire dans la présente Note.

Les niveaux d'énergie de l'ion chrome soumis à un champ magnétique dans un cristal, dont, pour simplifier l'exposé, nous supposons la symétrie locale axiale, s'expriment à une bonne approximation au moyen d'un hamiltonien de spin de la forme [2] :

$$\mathcal{H} = \beta\,[g_{\parallel} B_z S_z + g_{\perp}(B_x S_x + B_y S_y)] + D S_z^2. \tag{1}$$

Dans le modèle ionique, où l'on considère l'ion Cr^{3+} soumis au champ électrostatique créé par le voisinage cristallin, les constantes de $\mathcal{H}$ valent, au deuxième ordre de perturbation

$$g_{\parallel} = g_e - 2\lambda\Lambda_{\parallel}, \qquad g_{\perp} = g_e - 2\lambda\Lambda_{\perp}, \qquad D = -\lambda^2(\Lambda_{\parallel} - \Lambda_{\perp}), \tag{2}$$

où g_e est le facteur gyromagnétique de l'électron, λ la constante d'interaction spin-orbite du terme ${}^4F$ de l'ion Cr^{3+} et $\Lambda_{\parallel}$ et $\Lambda_{\perp}$ les composantes d'un tenseur Λ_{ik} réduit à ses axes principaux. Ce tenseur est de la forme

$$\Lambda_{ik} = \sum_n \frac{\langle 0 | L_i | n \rangle \langle n | L_k | 0 \rangle}{E_n - E_0}, \tag{3}$$

où $| 0 \rangle$ désigne l'état fondamental et où la sommation s'étend à tous les états excités $| n \rangle$ appartenant à un niveau ${}^4\Gamma_5$. L'ion Cr^{3+} ne possède du reste qu'un seul niveau de ce type. Il résulte des équations (2) la relation

$$2D = \lambda(g_{\parallel} - g_{\perp}). \tag{4}$$

Ce modèle ignorant les liaisons partiellement covalentes qui existent entre l'ion central et les atomes voisins, Owen [3] l'a corrigé en en modifiant les fonctions d'ondes pour tenir compte des liaisons σ. Il en résulte le remplacement du tenseur Λ_{ik} par $\alpha^2\Lambda_{ik}$ ($\alpha^2 < 1$). Cette modification laisse les équations (1) et (4) toutes deux inchangées. La comparaison des résultats expérimentaux avec ces théories conduit aux conclusions suivantes :

a. L'équation (1) est en général vérifiée à la précision des mesures.

b. $g - g_e$ est beaucoup plus petit que la valeur calculée à partir du modèle ionique. Cette réduction peut être telle que même la théorie d'Owen ne saurait en rendre compte avec une valeur raisonnable de la covalence. Par exemple, on a un facteur de réduction de 0,19 pour l'ion Mn^{4+} (isoélectronique avec Cr^{3+}) dans $SrTiO_3$ [4].

c. En général la relation (4) n'est pas vérifiée, $(g_{\parallel} - g_{\perp})$ étant plus faible que le laisserait prévoir la valeur mesurée de D.

Il est donc nécessaire de compléter la théorie en y faisant intervenir d'autres niveaux excités que ceux qui apparaissent dans (3). Si l'on s'en tient au modèle ionique, les seuls niveaux excités supplémentaires entrant en ligne de compte ont une multiplicité de spin différente de celle du niveau fondamental; Bleaney et O'Brien [5] ont évalué leur contribution et l'ont trouvée de faible importance.

Comme nous allons le voir, le problème change d'aspect si l'on considère le modèle covalent. Il intervient alors d'autres configurations que celles du modèle ionique et, également, d'autres niveaux $^4\Gamma_5$.

Les orbitales *d* de l'ion Cr^{3+} se subdivisent, en symétrie cubique (groupe O_h), en orbitales $d\gamma$ et $d\varepsilon$ de représentations Γ_3^+ et Γ_5^+. Ces orbitales se combinent respectivement avec des superpositions d'orbitales $p\sigma$ et $p\pi$ des ligandes appartenant aux mêmes représentations pour donner des orbitales moléculaires liantes et antiliantes [6] que nous noterons γ_l et γ_a, ε_l et ε_a. Avec les orbitales non liantes δ (Γ_4^+) des ligandes, ce sont les seules susceptibles d'intervenir dans le présent problème.

Le niveau fondamental de l'ion Cr^{3+}, de représentation $^4\Gamma_2$, appartient à la configuration $\varepsilon_l^6\,\gamma_l^4\,\delta^6\,\varepsilon_a^3$. Comme pour tous les niveaux existant aussi dans l'ion libre, les couches ε_l, γ_l et δ sont pleines et l'on peut traiter ce cas comme un problème à trois électrons ε_a^3. Le niveau $^4\Gamma_5$ habituel provient de même de la configuration à trois électrons $\varepsilon_a^2\,\gamma_a$.

Nous introduisons par contre des possibilités nouvelles en considérant les configurations où un électron des couches δ, γ_l ou ε_l est promu à un niveau supérieur (transfert de charge). Les configurations de ce type de plus basse énergie sont $\varepsilon_l^6\,\gamma_l^4\,\delta^5\,\varepsilon_a^4$, $\varepsilon_l^6\,\gamma_l^3\,\delta^6\,\varepsilon_a^4$ et $\varepsilon_l^5\,\gamma_l^4\,\delta^6\,\varepsilon_a^4$, qui peuvent, en négligeant les couches pleines, être traitées comme des configurations à trois trous, soit respectivement $\bar{\delta}\,\bar{\varepsilon}_a^2$, $\bar{\gamma}_l\,\bar{\varepsilon}_a^2$ et $\bar{\varepsilon}_l\,\bar{\varepsilon}_a^2$. Chacune des trois possède un niveau $^4\Gamma_5$ qui va intervenir dans les coefficients de l'hamiltonien de spin, mais seul celui provenant de $\bar{\gamma}_l\,\bar{\varepsilon}_a^2$ joue un rôle notable. Remarquons enfin que la configuration fondamentale ε_a^3, qui se compose d'une couche demi-pleine, peut aussi être considérée comme formée de trois trous $\bar{\varepsilon}_a^3$.

Le calcul de perturbation nécessite entre autres la connaissance des éléments de matrice de l'interaction spin-orbite $\mathcal{H}^{SO}$ qui, en symétrie cubique, n'a plus la forme simple $\lambda(\vec{L}.\vec{S})$ qu'elle présente dans le cas de l'ion libre selon le couplage de Russel-Saunders. Il est cependant possible de montrer [7] qu'on peut écrire ses éléments de matrice diagonaux en S de la manière suivante :

$$(5)\qquad \langle \Gamma_2 SM \,|\, \mathcal{H}^{SO} \,|\, \alpha\Gamma_5 n SM' \rangle = \varkappa_\alpha \langle \Gamma_2 SM \,|\, \vec{L}.\vec{S} \,|\, \alpha\Gamma_5 n SM' \rangle,$$

où x_α dépend de α, indice qui numérote des représentations Γ_5 différentes. L'indice n désigne l'un des trois états de la représentation Γ_5.

L'hamiltonien de spin résultant des calculs de perturbation au deuxième ordre retrouve la forme (1), mais ses coefficients sont donnés par les relations

$$(6)\quad \left\{ \begin{array}{l} g_{\parallel} = g_e - 2\sum_\alpha \varkappa_\alpha \Lambda_{\parallel}^\alpha, \qquad g_{\perp} = g_e - 2\sum_\alpha \varkappa_\alpha \Lambda_{\perp}^\alpha, \\ D = -\sum_\alpha \varkappa_\alpha^2 (\Lambda_{\parallel}^\alpha - \Lambda_{\perp}^\alpha), \end{array} \right.$$

où le tenseur Λ_{ik}^α est donné par la forme

$$(7)\quad \Lambda_{ik}^\alpha = \sum_n \frac{\langle \Gamma_2 S | L_i | \alpha\Gamma_5 n S\rangle \langle \alpha\Gamma_5 n S | L_k | \Gamma_2 S\rangle}{E_{\alpha n} - E_0},$$

La contribution du niveau $(\varepsilon_a^2 \gamma_n)\ {}^4\Gamma_5$ n'est pas très différente de celle qu'on obtient par la théorie d'Owen, car alors $\varkappa \cong \lambda > 0$. Par contre, les éléments de matrice entre $(\bar{\varepsilon}_a^3)\ {}^4\Gamma_2$ et $(\bar{\delta}\bar{\varepsilon}_a^2)\ {}^4\Gamma_5$, $(\bar{\gamma}_l\bar{\varepsilon}_a^2)\ {}^4\Gamma_5$ ou $(\bar{\varepsilon}_l\bar{\varepsilon}_a^2)\ {}^4\Gamma_5$ s'expriment au moyen d'un $\varkappa < 0$, car il s'agit de configurations formées de trous au lieu d'électrons.

L'apparition de ces termes de signe opposé dans le facteur g réduit fortement (jusqu'à deux fois et plus) la différence $(g - g_e)$ par rapport à la valeur résultant de la théorie d'Owen, ce qui permet de penser que le taux de covalence déduit des spectres de résonance selon cette théorie est considérablement surestimé. Il est ainsi possible en particulier d'expliquer le résultat de Muller (4) pour Mn^{4+} en supposant des taux de covalence σ de 0,35 et π de 0,20.

On conçoit également que la présence de $\varkappa_\alpha$ des deux signes puisse perturber la relation de proportionnalité entre $g_{\parallel} - g_{\perp}$ et D, où les $\varkappa_\alpha$ apparaissent respectivement linéairement et au carré.

Bien que nous ne pensions pas que l'introduction dans la théorie des niveaux de transfert de charge soit suffisante pour dissiper tout désaccord avec l'expérience, les évaluations auxquelles nous avons procédé nous donnent l'assurance que ces niveaux jouent un rôle qui ne peut être négligé. Une étude plus détaillée sur ce sujet sera du reste publiée sous peu, ainsi que sur les ions de configuration d^5 et d^8.

(1) Travail effectué dans le cadre d'une recherche appuyée par le Fonds national suisse de la Recherche scientifique.

(2) M. H. L. Pryce, *Proc. Phys. Soc.*, A 63, 1950, p. 25.
(3) J. Owen, *Proc. Roy. Soc.*, A 227, 1955, p. 183.
(4) K. A. Muller, *Phys. Rev. Letters*, 2, 1959, p. 341.
(5) B. Bleaney et M. C. M. O'Brien, *Proc. Phys. Soc.*, B 69, 1956, p. 1216.
(6) D. S. Mc Clure, *Solid State Phys.*, 9, 1959, p. 399.
(7) R. Lacroix et G. Emch (à paraître).

(*Institut de Physique théorique, Université de Genève.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude sur la graphitation du carbone.* Note (*) de MM. **André Hivert**, **Marcel Mathieu** et **Serge Tacvorian**, présentée par M. Maurice Roy.

Outre le « diamant » de symétrie cubique et les « graphites », hexagonal et rhomboédrique, la chimie classique mentionne plusieurs variétés de carbones amorphes. C'est l'étude de ces dernières qui a conduit R. E. Franklin ([1]) à distinguer les carbones « graphitables » des carbones « non graphitables ».

La présente étude a été entreprise afin de savoir si cette aptitude de certains carbones à se transformer alors que d'autres résistent n'est pas une simple question de vitesse de recristallisation.

Il faut reconnaître, en effet, que les essais de transformation des carbones en graphite n'ont jamais pu être poussés en durée aussi loin qu'il le faudrait, si l'on s'inspire des antécédents connus dans la chimie du silicium. C'est ainsi que H. Le Chatelier ([2]) a pu observer des cristaux de tridymite dans un bain de cristal, qui avait mis une vingtaine de jours à se refroidir de 1350 à 850° C.

En admettant que là réside la raison des différences de comportement des carbones, l'idée de l'emploi d'un catalyseur s'impose.

Nous avons opté pour deux classes de catalyseurs :

— les catalyseurs qui peuvent agir par effet épitaxique, tel qu'on peut l'espérer du nitrure de bore;

— les catalyseurs qui peuvent agir par dissolution suivie de précipitation. Dans ce cas, le cobalt métallique peut jouer ce rôle; la thermodynamique prévoit la formation de graphite stable au-dessus de la température de transition (c'est-à-dire $\theta > 1500°$ C).

1. *Catalyse par effet épitaxique.* — Pour réaliser un mélange intime du carbone et de nitrure de bore (formule NB), à l'état de poudre impalpable, ce dernier est introduit en proportion voulue dans la substance organique (saccharose, alcool furfurylique). Après cokéfaction dans l'argon à 1000° C pendant 4 h, le coke obtenu est soumis au traitement de graphitation, lequel consiste en un chauffage progressif pour atteindre en 5 h la température de 2 600° C, maintenue pendant une durée d'une demi-heure. L'étude qualitative aux rayons X indique la présence des raies du nitrure de bore qui accompagnent celles du graphite. Le taux d'absorbtion de brome passe pour le charbon de saccharose de 1,6 à 25,1 % après traitement ([3]).

Il existe donc un effet très net du catalyseur sur la graphitation de ces carbones réputés « non graphitables ».

2. *Catalyse par dissolution-précipitation.* — Le cobalt métallique a été choisi pour la catalyse de ce type pour les raisons suivantes :

d'une part, à l'ambiante, la solubilité du carbone dans le cobalt est pratiquement nulle. Elle augmente avec la température pour donner un

eutectique à 1300° C, dont la composition est dê 2,9 % de carbone; à cette température, la solubilité du carbone dans le cobalt solide est de 1 %; elle diminue graduellement en atteignant 1490° C, point de fusion du cobalt pur qui correspond au début du domaine de stabilité du graphite, ce qui implique qu'indépendamment de la diffusion et de la vitesse de chauffe un liquide mouillant se trouvera toujours au contact du carbone;

d'autre part à partir de 1600° C, la tension de vapeur du cobalt est suffisamment grande, ce qui facilite la séparation, au terme du traitement, du solvant et du graphite formé.

Carbone de saccharose

Sans addition 1

+ 2 % NB 2

+ 6 % Co 3

Carbone d'alcool furfurylique

Sans addition 4

+ 2 % NB 5

+ 6 % Co 6

Carbone de chlorure de polyvinylidène

Sans addition 7

+ 6 % Co 8

La technique expérimentale consiste alors à introduire en proportion convenable la poudre de cobalt dans le composé organique à cokéfier (saccharose, alcool furfurylique, chlorure de polyvinylidène). Les traitements thermiques sont identiques à ceux ci-dessus décrits.

L'étude qualitative aux rayons X des carbones traités en présence de 6 % de cobalt métallique révèle les raies caractéristiques du graphite dans un état de cristallisation très satisfaisant. Le taux d'absorption de brome pour le carbone d'alcool furfurylique passe de 2,84 à 64,1 % ([3]).

En conclusion, ainsi que le montrent les spectres Debye-Scherrer qui sont reproduits sur la figure ci-contre, il apparaît que la transformation en graphite des carbones dits « non graphitables » est possible dans les conditions opératoires exposées ci-dessus.

(*) Séance du 13 mars 1961.

(1) R. E. FRANKLIN, *Proc. Roy. Soc.*, A, 209, 1951, p. 196.

(2) H. LE CHATELIER, *Comptes rendus*, 108, 1889, p. 1046; 109, 1889, p. 164; 111, 1890, p. 123. 163, 1916, p. 948.

(3) J. MERING et J. MAIRE, *Colloque sur le carbone*, J. C. P., nº III, 1959.

(Laboratoire de l'Office National d'Études et de Recherches Aéronautiques.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par résonance magnétique nucléaire de l'effet « push-pull » lors de l'échange d'ions.* Note de MM. **Stefan Kinastowski** et **Zdzislaw Pajak**, présentée par M. Jean Lecomte.

Nous avons montré par Résonance Magnétique Nucléaire (R. M. N.) que l'ester malonique (0,95 mole) n'échange pratiquement pas d'ions avec la pipéridine seule (0,05 mole) ou le benzoate de pipéridine seul (0,05 mole). Par contre, l'échange d'ions par effet « push-pull » se produit facilement dans le système ternaire : ester + pipéridine + sel.

On sait que les réactions de condensation aldolique et les réactions de Knoevenagel sont catalysées par le mélange des bases secondaires et de leurs sels ([1]). La base secondaire agit comme accepteur de proton, tandis que le rôle du sel dans ces réactions n'est pas complètement élucidé. Le mécanisme de la condensation peut être représenté, sans intervention du sel, par quatre réactions (*voir* publication ultérieure). La R. M. N. nous a permis d'examiner facilement la première, isolée, en choisissant comme exemple le système ester malonique + pipéridine + benzoate de pipéridine (nous avons utilisé des produits tout spécialement purifiés).

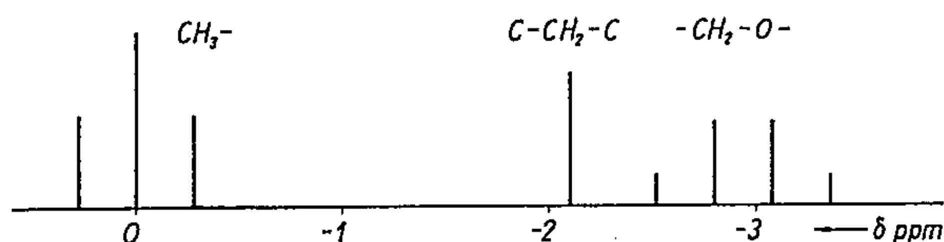


Fig. 1. — Spectre R. M. N. de l'ester éthylique de l'acide malonique $COOC_2H_5CH_2COOC_2H_5$.

Échange des ions et R. M. N. — En étudiant les spectres R. M. N. (Trüb Taüber, 25 MHz, repère cyclohexane) pour les protons du système ester malonique + pipéridine, nous avons trouvé que *la largeur* ΔH *de la raie du groupement méthylénique* C—CH_2—C *de l'ester* (*fig.* 1) *augmente avec la fraction molaire x de pipéridine* (*fig.* 2).

Cet effet peut être interprété comme résultant de l'*échange des ions, avec une fréquence voisine de celle du déplacement chimique R. M. N.* ([2]), ([3]). Les proportions de pipéridine, qui provoquent l'échange, dépassent largement les quantités catalytiques.

Pour examiner l'influence du sel [le benzoate de pipéridine ([4])], nous avons étudié le système ester + pipéridine + sel : La concentration en ester étant constamment de 0,95 mole, la concentration totale du mélange pipéridine + sel était de 0,05 mole. La figure 3 représente la largeur ΔH de la raie du groupement méthylénique C—CH_2—C de l'ester en fonction de la fraction molaire x du sel dans le mélange pipérdiine + sel. Le point O a été obtenu par extrapolation de la courbe BC ([5]). On remarquera que les largeurs aux points D et O (correspondant respectivement à 0,05 mole

de sel et à 0,05 mole de pipéridine) sont égales à la valeur trouvée pour l'ester malonique pur. La courbe n'est pas symétrique et présente un maximum pour $x = 0,4$.

La courbe OBCD montre que l'*échange des ions est considérablement accru par l'addition du sel.* Cet effet peut être expliqué en admettant que le rôle joué par le sel, dans cet échange, est lié à un mécanisme « push-pull » dans le système considéré.

La valeur de l'élargissement, dû à la présence de 0,03 mole de pipéridine et 0,02 mole de sel ($x = 0,4$), indépendant du mécanisme selon lequel réagit la pipéridine, est *équivalent à l'élargissement produit par* 0,22 mole *environ de pipéridine pure dans le système binaire* (*fig.* 3 et 2).

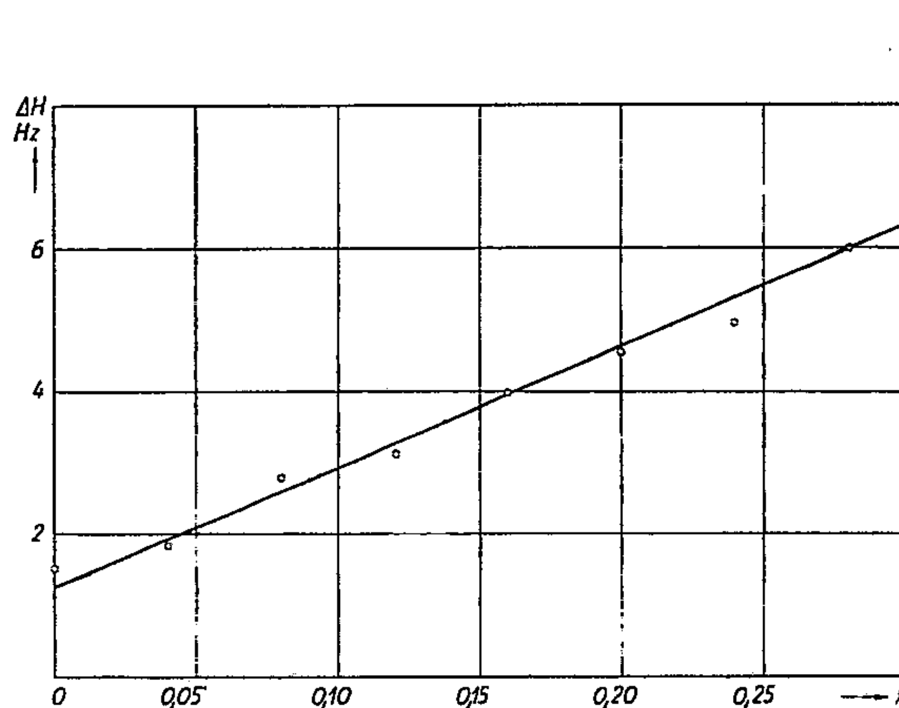


Fig. 2.

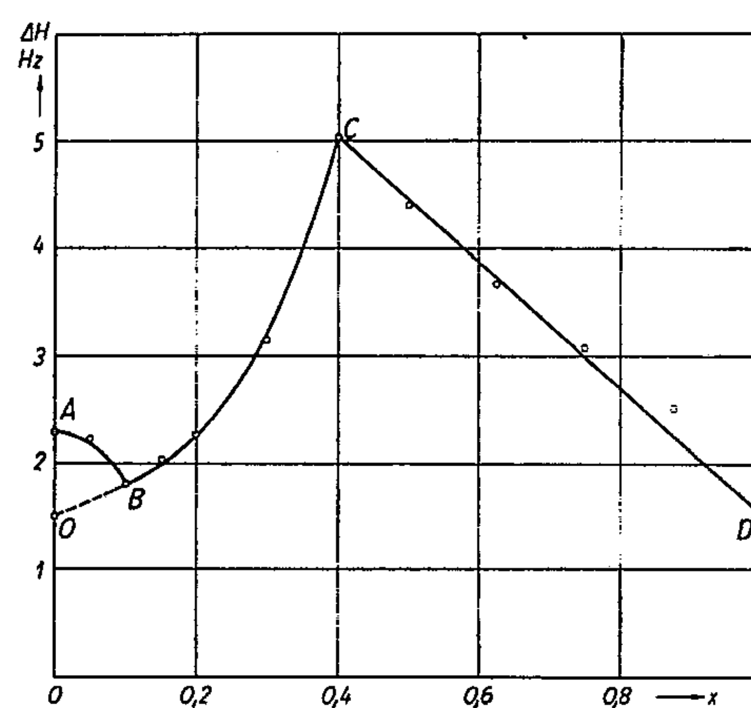


Fig. 3.

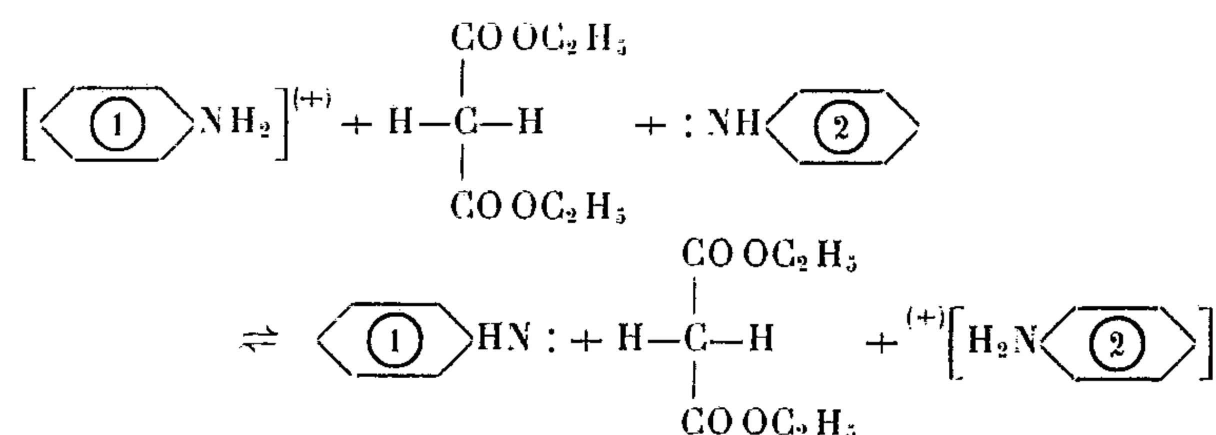
Fig. 2. — Largeur ΔH de la raie $C—CH_2—C$ de l'ester malonique en *fonction de la fraction molaire de pipéridine.*

Fig. 3. — Largeur ΔH de la raie $C—CH_2—C$ de l'ester malonique (0,95 mole) en *fonction de la fraction molaire de sel dans le mélange* (0,05 mole) pipéridine + sel.

Conclusions. — 1. L'échange des ions dans le système 0,95 mole d'ester malonique + 0,05 mole de pipéridine (ou encore 0,95 mole d'ester malonique + 0,05 mole benzoate de pipéridine) est presque négligeable.

2. Par contre, l'*échange des ions se trouve considérablement augmenté dans le système ternaire ester malonique + pipéridine + sel.*

3. Ces effets s'expliquent par l'*échange des ions entre la pipéridine et son sel par l'intermédiaire de l'ester malonique :*



Dans l'interaction des trois molécules considérées, il y a attraction de l'accepteur pipéridine sur les protons du groupement méthylénique de l'ester, conjointement à une action répulsive du donneur du proton (sel). Nous avons donc ici un échange triple des ions; le mécanisme des réactions de ce type est connu sous le nom d'effet « push-pull » ([6a]). Soulignons que ce mécanisme n'exige pas le choc simultané de trois molécules, puisque les molécules considérées peuvent donner des complexes par liaison hydrogène ([6a]).

4. Nos conclusions s'appliquent également aux systèmes où l'ester malonique est remplacé par un acide qui n'est pas plus fort que cet ester : acétone, acétaldéhyde, acétophénone, etc.

5. L'intensité de l'échange n'est pas toujours proportionnelle à la *basicité de la base utilisée.* Par exemple la pipéridine (et les autres bases primaires et secondaires) est un catalyseur plus fort que ne le laisserait supposer sa basicité. On a expliqué ce fait comme dû à une action spécifique de cette base ([6b]). Or, *nous venons de montrer que la pipéridine ne réagit pratiquement que lorsqu'elle est associée à son sel; ce n'est pas donc seulement la base mais aussi le sel de pipéridine qui est responsable de l'échange des ions.* Ainsi, *l'action conjointe d'une base faible et de son sel peut être aussi efficace ou même plus efficace que celle de la base forte dans le système binaire.*

6. Il est à prévoir que ce mécanisme d'interaction joue un grand rôle dans beaucoup de réactions biochimiques, où les bases fortes sont exclues.

(1) R. Kuhn, W. Bodstübner et Ch. Grundmann, *Ber. d. Chem. Ges.*, 69, 1936, p. 98.

(2) H. S. Gutowsky, D. W. Mc Call et D. P. Slichter, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 279.

(3) G. Giessner-Prettre, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2547.

(4) Nous avons examiné aussi le système ester malonique — diéthylamine — benzoate de diéthylamine et obtenu des résultats analogues.

(5) Nous pensons que la partie AB de la courbe expérimentale est due à un effet parasite de surface (ayant lieu au contact du liquide avec la surface du tube).

(6) J. Hine, *Physical Organic Chemistry*, Mc Graw-Hill, 1956 : *a*, p. 197; *b*, p. 254.

(*Laboratoire de Spectroscopie hertzienne, Sorbonne, Paris.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Solvant et température : facteurs importants dans l'ionisation des sels en solution. Comparaison de l'eau et de l'éthanol comme solvants pour deux sels particuliers.* Note (*) de M. **Henry Brusset** et Mme **Marthe Kikindai**, présentée par M. Paul Pascal.

La comparaison de l'ionisation de l'iodure de potassium et du nitrate d'argent en solution dans l'eau et l'éthanol anhydre met en évidence le rôle primordial du solvant sur les propriétés des corps en solution.

L'étude des solutions de nitrate d'argent dans l'éthanol anhydre [1] a été suivie par celle des solutions d'iodure de potassium dans le même solvant, toujours par conductimétrie entre 15 et 40° C.

Nous avons utilisé une technique expérimentale analogue à la précédente [1]. L'iodure de potassium R. P. a été recristallisé plusieurs fois dans l'alcool puis séché. En plus de l'enceinte desséchée utilisée précédemment pour l'ensemble des manipulations et des mesures, nous avons dû opérer dans un appareillage permettant de stocker l'alcool, d'effectuer les dilutions successives, de remplir la cellule de mesure sans qu'il y ait contact de la solution avec l'atmosphère de l'enceinte, afin d'éviter les causes d'erreur accidentelles comme le détitrage des solutions par évaporation. Les concentrations c des solutions étaient comprises entre 10^{-5} et 5.10^{-2} N.

Comme pour le nitrate d'argent, les phoréogrammes $[\Lambda = f(\sqrt{c})]$ (*fig.* 1) sont catabatiques (situés au-dessous de la droite d'Onsager) entre 15 et 40°, et nous avons calculé les conductibilités équivalentes limites Λ_0 et les constantes d'ionisation de l'iodure de potassium à différentes températures par la méthode de Shedlovsky (tableau). Les valeurs de Λ_0 à 15 et 25° sont un peu inférieures à celles données par Hartley (par extrapolation) et par Ogston [2] (méthode de Fuoss et Krauss).

Les valeurs des conductibilités équivalentes limites du nitrate d'argent [3] et de l'iodure de potassium [4] dans l'eau à différentes températures peuvent être comparées à celles que nous avons déterminées dans l'alcool (tableau). Nous avons mis ainsi en évidence que : 1° les conductibilités de ces sels dans l'alcool sont inférieures à celles dans l'eau; 2° le coefficient de température est plus petit dans l'alcool que dans l'eau et est à peu près du même ordre pour les deux sels dans chacun des solvants.

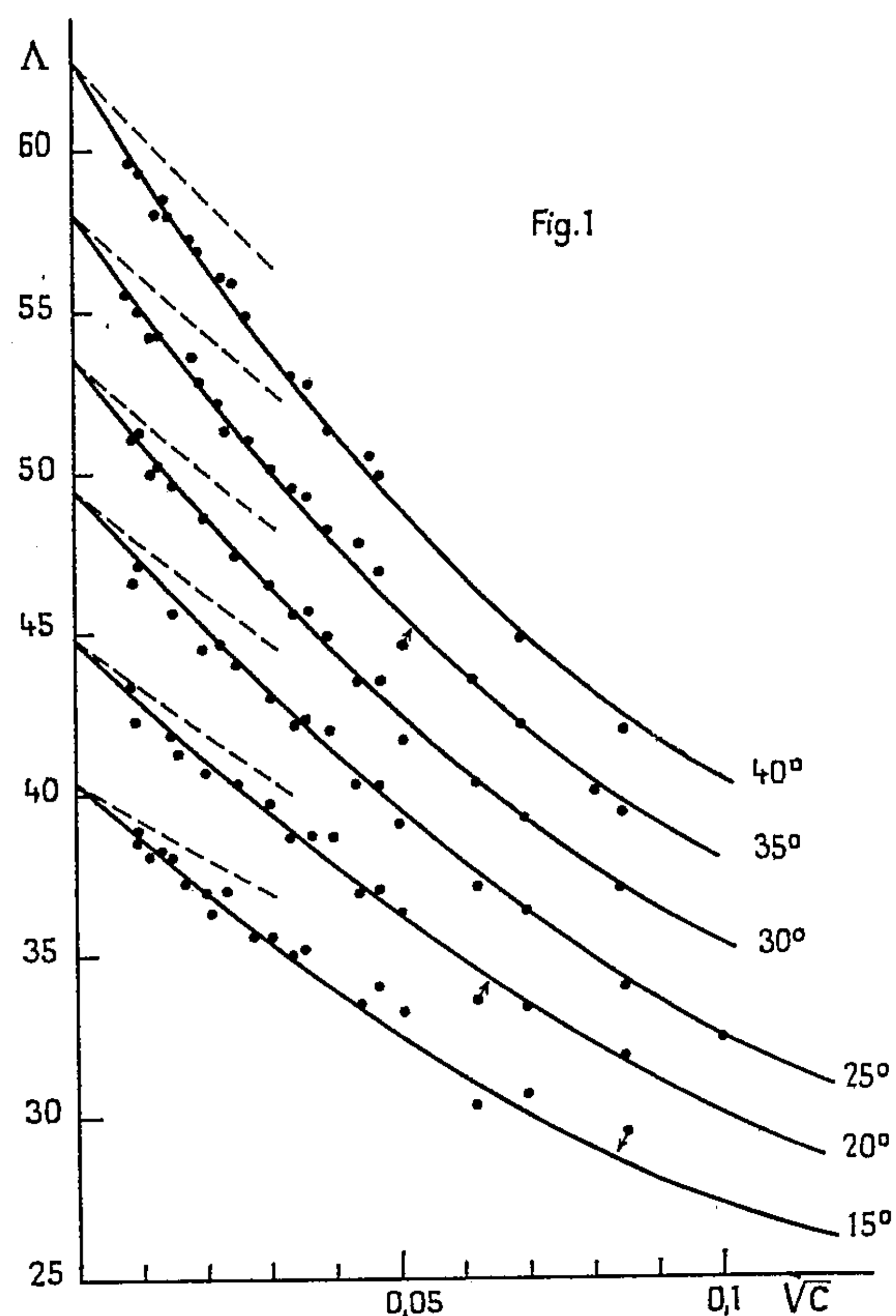
D'autre part, le paramètre de la loi de Walden $\Lambda_0\eta_0$ diminue quand on passe de l'eau à l'alcool (*fig.* 2) et il diminue dans l'eau quand on passe de 0 à 50° pour les deux sels, tandis qu'il est presque constant dans l'alcool (η_0, viscosité du solvant).

La loi de Walden n'est donc pas satisfaite : *a.* lorsqu'on passe d'un solvant à l'autre; *b.* dans l'eau quand la température change : ceci probablement parce que la grosseur des ions change du fait d'une différence dans la solvatation et ceci pour les deux sels considérés. Dans l'alcool le faible changement de $\Lambda_0\eta_0$ avec la température tend à indiquer qu'une

solvatation particulièrement forte des ions considérés se produit, car la constance de $\Lambda_0 \eta_0$ se manifeste en général pour les gros ions ([5]).

Température (°C).	Alcool. KI. Λ_0 ([a]).	Λ_0 ([b]).	Λ_0 ([c]), ([d]).	Λ_0 ([a]), ([e]).	K ([b]).	K ([c]), ([d]).	$AgNO_3$. Λ_0 ([b]).	Eau. KI. Λ_0.	$AgNO_3$. Λ_0.
0.....	-	-	-	-	-	-	-	-	73,1
5.....	-	-	-	-	-	-	-	95,32	-
15.....	40,4	39,7	41,0	-	0,028 (9)	0,0269	34,1	121,83	-
18.....	-	-	-	-	-	-	-	-	115,8
20.....	44,6	44,0	-	-	0,023 (7)	-	37,7	-	-
25.....	49,2	48,2	49,6	50,8	0,021 (0)	0,0212	41,7	150,34	133,36
30.....	53,3	52,6	-	-	0,017 (1)	-	45,3	-	-
35.....	58,1	57,0	-	-	0,016 (6)	-	49,7	180,60	158,43
40.....	62,5	61,4	-	-	0,015 (5)	-	54,0	-	-
45.....	-	-	-	-	-	-	58,2	212,13	-

([a]) déterminé graphiquement; ([b]) calculé (méthode de Fuoss Shedlovsky); ([c]) calculé (méthode de Fuoss et Kraus); ([d]) Ogston; ([e]) Hartley.

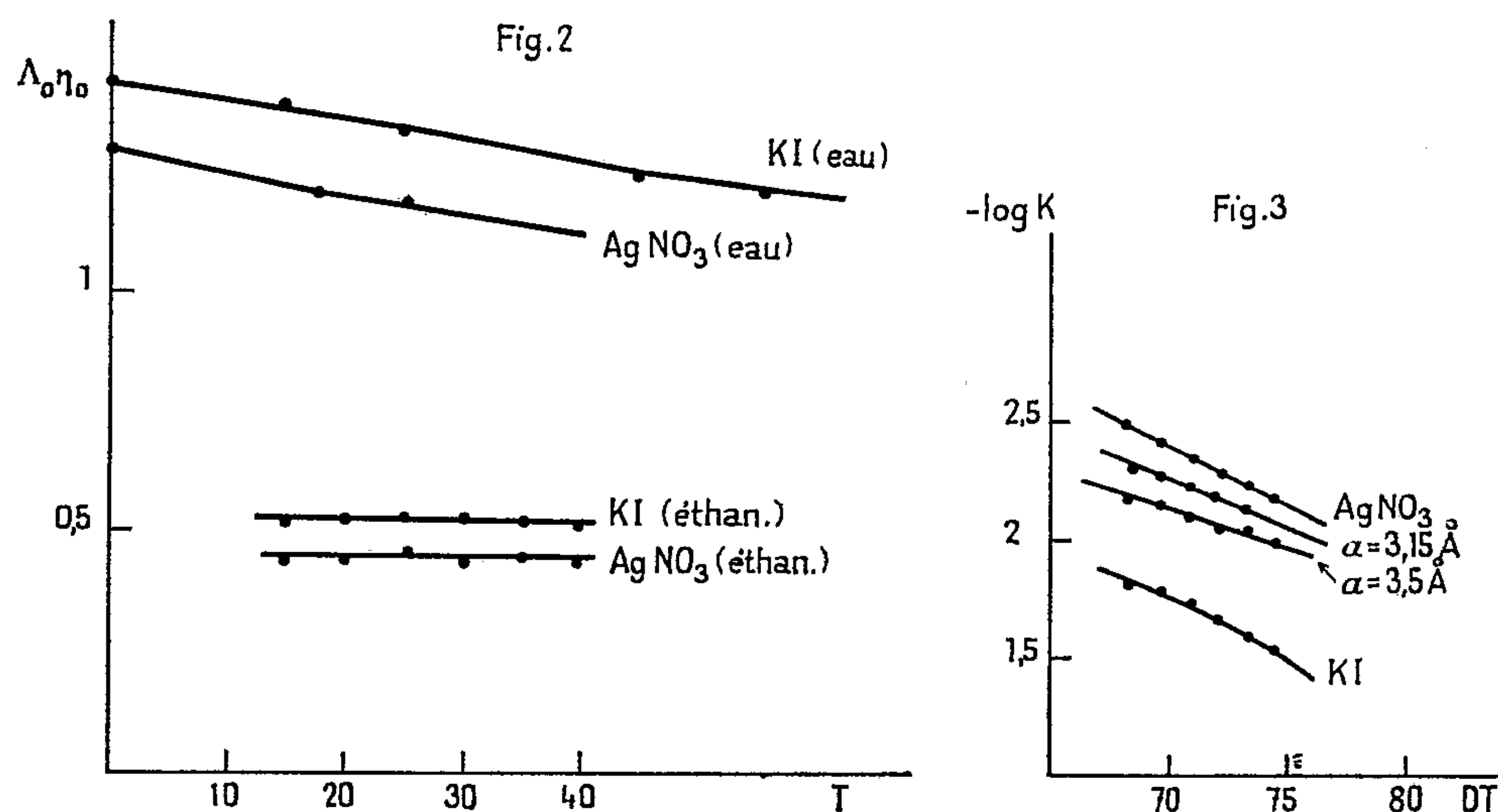


Les deux sels étudiés sont considérés comme électrolytes forts dans l'eau et il est difficile de préciser l'influence de la température sur l'ionisation de ces sels. Toutefois, la formation de paires d'ions et la constante d'ionisation K = 1,97 à 25° y ont été déterminées ([5]) pour le nitrate d'argent à partir de résultats conductimétriques.

Pour les solutions dans l'éthanol nous donnons la variation de K avec DT (*fig.* 3). Si l'on admet la théorie de Bjerrum sur la formation de paires d'ions la constante de dissociation K s'exprime sous la forme

$$K^{-1} = 4\pi N . 10^{-3}\left(\frac{\varepsilon^2}{DkT}\right)^3 Q(b), \qquad \text{avec} \quad b = \frac{\varepsilon^2}{aDkT}.$$

N, nombre d'Avogadro; ε, charge de l'électron; D, constante diélectrique du solvant; *k*, constante de Boltzman; T, température absolue; *a*, distance minimale d'approche de deux ions.



Outre les résultats expérimentaux, nous avons porté sur la figure 3 la fonction de Bjerrum en admettant une valeur constante de *a* (nous avons pris la somme des rayons cristallographiques). Nous constatons peu de différence dans l'allure des courbes et nous pouvons admettre que les hypothèses de Bjerrum correspondent assez bien à la réalité dans l'intervalle de températures considéré, mais avec des dimensions d'ions différentes de celles des ions cristallins.

(*) Séance du 6 mars 1961.

(1) M. Kikindai, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 412; 246, 1958, p. 1683.
(2) A. G. Ogston, *Trans. Faraday Soc.*, 32, 1936, p. 1679.
(3) A. N. Campbell et E. M. Katzmark, *Canad. J. Chem.*, 33, 1955, p. 887.
(4) B. B. Owen et H. Zeldes, *J. Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 1023.
(5) R. A. Robinson et R. H. Stokes, *Electrolyte Solutions*, 1959, p. 124 et 408.

(*Centre de Recherche de Chimie de l'École Centrale des Arts et Manufactures.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la fixation du gaz carbonique par l'oxyde de calcium provenant de la pyrolyse du carbonate de calcium ou de la calcite naturelle.* Note (*) de MM. **Albert Richer** et **Pierre Vallet**, présentée par M. Paul Pascal.

Nous avons déjà montré (1) que, contrairement à l'opinion de certains auteurs, le taux de recarbonatation τ de l'oxyde de calcium provenant de la pyrolyse du carbonate de calcium précipité (pureté : 99,9 %) est constant d'une expérience à l'autre, si l'oxyde est préparé à une température déterminée et chauffé à cette température pendant une durée invariable.

Nous nous intéressons maintenant aux variations de τ sous l'influence : 1° de la température θ à laquelle la recarbonatation est effectuée; 2° de traces d'humidité dans le gaz carbonique utilisé, selon que l'oxyde de calcium provient de la pyrolyse, soit de carbonate de calcium précipité (échantillon A), soit de calcite naturelle pulvérisée (échantillon B).

La préparation des échantillons et les essais de recarbonatation ont été effectués à l'aide d'une thermobalance Chevenard. Pour que nos résultats fussent comparables, nous avions adopté le mode opératoire suivant. Nous avons opéré sur une masse invariable (400 mg) de carbonate de calcium et nous l'avons chauffée à la vitesse de 300° C/h jusqu'à 900° C, dans un courant d'azote sec. L'oxyde de calcium est alors amené à la température θ en laissant le four se refroidir naturellement de 900° à θ. Lorsque la température du four est stabilisée à θ, on remplace l'azote par le gaz carbonique et l'on commence l'essai de recarbonatation proprement dit.

Dans une première série d'expériences portant sur des échantillons A, le gaz carbonique fourni par une bouteille était séché sur du pentoxyde de phosphore et la recarbonatation effectuée à diverses températures comprises entre 80 et 885° C. Toutes les courbes masse-temps obtenues (sauf celle de 885° C) présentent deux arcs distincts : le premier, presque rectiligne et vertical, correspond à une recarbonatation très rapide et subsiste jusqu'au voisinage de 800° C; le second arc, pratiquement rectiligne, est horizontal pour des températures inférieures à 600° C, indiquant une recarbonatation nulle, et légèrement ascendant au-dessus de 600° C, indiquant une très faible recarbonatation.

Si l'on désigne par y l'ordonnée du point de raccordement des deux arcs où la courbure est maximum, on peut établir le tableau suivant :

θ(°C)	80	100	300	350	375	400	500	600	702	805	854	880
y (mm)	2,6	2,7	6	12	58	61,5	68	70,5	73,5	75	76,5	76

Ces résultats montrent que y augmente d'abord lentement jusque vers 300° C, puis extraordinairement vite vers 360° C et enfin assez lentement entre 400 et 880° C. Dans l'ensemble, *le taux de recarbonatation croît avec la température* et il présente une variation très importante vers 360° C. Au-delà de 800° C, la fixation du gaz carbonique est de moins en moins rapide quand θ croît : il est normal que l'accélération de la vitesse de réaction se fasse de moins en moins sentir lorsque θ tend vers la température d'équilibre de dissociation du carbonate de calcium : 887° C sous une pression de gaz carbonique de 1 atm ([2]). A 885° C le ralentissement est particulièrement important.

Selon Schwob ([3]), l'influence catalytique de traces d'eau dans la fixation du gaz carbonique sur un oxyde métallique a été signalée fréquemment et Schwob a confirmé cette action en opérant sur l'oxyde provenant de la pyrolyse du carbonate de calcium précipité. Contrairement à ces affirmations, nous n'avons trouvé aucune différence sur nos échantillons A entre l'action du gaz carbonique humide (environ 1 g d'eau par mètre cube de gaz carbonique) et celle du gaz parfaitement desséché sur le pentoxyde de phosphore. Ainsi, la moyenne des valeurs de cinq essais de recarbonatation effectués à 500° C est $y = 67$ mm avec le gaz humide et 68 mm avec le gaz sec. La petite différence observée n'est pas significative : elle ne serait d'ailleurs pas dans le sens attendu, le gaz sec donnant la plus grande recarbonatation.

Par contre, avec un échantillon de calcite naturelle de grande pureté puisqu'il donnait une perte de masse égale à 0,996 de celle qu'on aurait observée avec un échantillon de carbonate de calcium pur, l'influence de traces d'humidité dans le gaz carbonique est certaine dans la recarbonatation. Des essais effectués à 500° C avec des échantillons B passant au tamis de 300, nous ont donné les résultats suivants :

N° de l'essai	1.	2.	3.	4.
y (mm) avec gaz sec	34	49	46	39
y (mm) avec gaz humide	72	72,5	73	72

Le taux de recarbonatation est donc plus grand avec le gaz carbonique humide qu'avec le gaz sec ; il semble aussi que dans le premier cas, les résultats soient peu reproductibles et que la recarbonatation soit bien moins poussée qu'avec l'échantillon A à la même température ; dans le second cas, au contraire, les résultats sont très homogènes et la recarbonatation est un peu plus accentuée qu'avec les échantillons A à 500° C ($y = 72$ pour B et $y = 68$ pour A).

Il paraît assez difficile d'interpréter cette différence de comportement des échantillons A et B dans la recarbonatation. Faut-il voir dans la recarbonatation plus poussée des échantillons A dans le gaz sec, une influence de la finesse des grains d'oxyde de calcium (environ 5 μ) ? D'autre part, si l'effet catalytique de l'eau ne se manifeste qu'avec les

échantillons B très légèrement impurs, il est permis de se demander si ces impuretés n'auraient pas une influence déterminante : la calcite naturelle initiale contenait notamment 0,07 % de manganèse et des traces de fer indosables. Il semble impossible d'attribuer aux impuretés un rôle mécanique tel que celui d'augmenter la porosité du produit : ce phénomène devrait jouer également avec le gaz sec. Le problème ne semble pas aussi simple que le laisserait supposer la lecture des Mémoires antérieurs.

(*) Séance du 13 mars 1961.
(1) A. RICHER, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 339.
(2) A. RICHER, *Publications IRSID*, série A, n° 187, 1960.
(3) Y. SCHWOB, *Thèse*, Soc. Ed. Scient. Techn. et Artist., Paris, 1950.

(*E. N. A. de Grignon, Seine-et-Oise* et *Faculté des Sciences de Rennes.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la mesure des aires spécifiques des solides par la méthode de Brunauer, Emmett et Teller.* Note de MM. **Jean Amiel**, **Michel Figlarz** et Mme **Jeanine Songeon**, présentée par M. Paul Pascal.

L'extension des travaux sur la catalyse et la corrélation entre activité catalytique et aire spécifique des catalyseurs a entraîné un développement considérable des méthodes d'investigation de la surface des solides.

La méthode d'adsorption gazeuse à basse température décrite par Brunauer, Emmett et Teller ([1]) (B. E. T.) reste l'une des plus avantageuses et des moins sujettes à caution, mais elle est très longue à mettre en œuvre.

De nombreux chercheurs étrangers [([2]) à ([6])] ont proposé des modifications à cette méthode pour la rendre plus rapide sans toutefois rien lui ôter de sa précision.

Sans analyser le principe de la mesure, ni entrer dans le détail des techniques, nous exposerons les résultats de notre étude concernant les simplifications qu'il est possible d'apporter afin de réduire le temps nécessaire pour une mesure.

Nous avons successivement examiné les points suivants :

— degré de vide régnant dans l'appareil;

— dégazage des échantillons;

— mesure du volume mort à l'hélium et nombre de points nécessaire pour une mesure.

Les mesures ont porté sur des produits dont les surfaces spécifiques vont de quelques mètres carrés par gramme à 1000 m^2/g environ; plusieurs d'entre eux sont des adsorbants types à applications diverses, choisis spécialement pour étudier l'influence du dégazage.

On a vérifié la reproductibilité des résultats qui sont comparés à ceux fournis par la méthode standard de B.E.T..

1. *Influence du dégazage de l'échantillon.* — Effectué sous un vide poussé de l'ordre de 10^{-5} mm Hg, il dure généralement entre 12 et 24 h. Nous l'avons ramené à 1 ou 2 h et sous 10^{-2} à 10^{-3} mm Hg; les résultats ne diffèrent pas de plus de 10 % par rapport à ceux obtenus pour un dégazage poussé en vide secondaire.

2. *Influence du degré de vide régnant dans l'appareil.* — Emmett ([7]) recommande un vide de 10^{-5} mm Hg et même meilleur si possible. Les mesures faites avec un vide de 10^{-2} à 10^{-3} mm Hg dans tout l'appareil donnent les résultats suivants (Tableau I).

TABLEAU I.

Substance.	Dégazage en vide secondaire : 15 h.	Dégazage en vide primaire : 1 h.	δ %.	Vide dans l'appareil 10^{-5} mm Hg.	Vide dans l'appareil 10^{-2} à 10^{-3} mm Hg.	δ %.
Oxyde de cobalt......	28,8	28,6	1	28,8	28,8	0
Cobalt A............	28,6	28,2	1,5	28,6	27,6	3,5
» B............	33,6	33,0	2	32,6	31,9	3
Magnésie............	171	166	3,5	170	166	3
Alumine............	306	298	3	306	300	2
Zéolithe............	560	530	5	530	640	15
Charbon............	1 100	1 000	10	1 100	1 000	10

3. *Nombre de points nécessaire pour une mesure et influence de l'élimination du volume mort.* — Il peut être assez long de relever quatre ou cinq points de l'isotherme d'adsorption surtout quand les équilibres sont longs à s'établir. Le volume monomoléculaire est obtenu en traçant la partie linéaire de l'isotherme $P/[V(P_0-P)]$ en fonction de P/P_0; cette droite passe très près de l'origine.

TABLEAU II.

S(m²/g) (5 points).	S(m²/g) (1 point).	δ(%).	Surface mesurée en déterminant le volume mort à l'hélium.	Surface calculée à partir de l'équation (1).	δ(%).
4,6	4,5	2	4,6	4,6	0
28,7	28,1	2	28,8	26,9	6
28,6	28,5	1	26,1	25,4	3
32,6	31,5	4	33,6	35,3	8
168	166	1	166	172	3,5
302	296	2	298	312	5
590	590	0	640	680	7
1 100	1 090	1	1 100	1 230	12
			1 000	940	6

En joignant l'origine à un point, l'approximation est très bonne et ce d'autant plus que ce point est voisin de $P/P_0 = 0{,}35$.

Les résultats obtenus par la méthode dite à un point ne diffèrent pratiquement pas aux erreurs d'expérience près de ceux obtenus en traçant cinq points de l'isotherme d'adsorption. Mais cette éventuelle simplification tombe du fait que cette approximation est utilisée dans le calcul que Bugge, Kerlogue et Westwick ([3]) proposent de substituer à la mesure du volume mort et il est alors nécessaire de réaliser trois équilibres.

De ces trois mesures on tire les volumes V_1 et V_2 adsorbés au cours de deux de ces équilibres et l'on a alors le volume monomoléculaire

$$(1)\qquad V_m = \frac{\dfrac{p_2 - p_1}{p_0}}{\dfrac{p_2}{V_2(p_0 - p_2)} - \dfrac{p_1}{V_1(p_0 - p_1)}},$$

d'où la surface du solide considéré.

La détermination de trois points de l'isotherme d'adsorption permet donc d'éliminer la mesure du volume mort qui nécessite beaucoup de temps.

Nous avons comparé les surfaces obtenues par la méthode standard (détermination expérimentale du volume mort à l'aide d'hélium) à celles calculées à partir de l'équation (1). L'examen de ces valeurs indique que la différence est encore inférieure ou de l'ordre de 10 % (Tableau II).

Il restait enfin à vérifier que l'emploi simultané de toutes ces modifications n'entraîne pas l'accumulation des différences relatives à chacune d'entre elles : c'est ce que montrent les mesures effectuées suivant la méthode standard et répétées suivant la méthode simplifiée (Tableau III.)

TABLEAU III.

Méthode standard de B. E. T. S(m^2/g).	Méthode simplifiée S(m^2/g).	δ(%).
28,8	27,7	4
33,6	32,7	3
171	164	4
306	296	4
560	590	5
1 100	1 080	2

Les différences sont toujours inférieures ou égales à 5 %.

Les différentes simplifications proposées sont parfaitement compatibles avec la précision de la méthode; Emmett (7) estime en effet que les surfaces ne peuvent être garanties exactes à mieux de 20 % environ. Or les résultats précédents montrent des différences de l'ordre de 10 %, différences ramenées à 5 % par l'introduction simultanée des diverses simplifications.

En conclusion, la méthode décrite permet de mesurer *rapidement* l'aire spécifique des solides, elle donne à mieux de 10 % les mêmes résultats que la méthode standard de B.E.T.

(1) BRUNAUER, EMMETT et TELLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 309.

(2) P. E. BUGGE et R. H. KERLOGUE, *J. Soc. Chem. Ind.* (*London*), 66, 1947, p. 377.

(3) P. E. BUGGE, R. H. KERLOGUE et F. WESTWICK, *Nature*, 158, 1946, p. 28.

(4) M. J. KATZ, *Anal. Chem.*, 26, 1954, p. 734.

(5) D. E. SMITH, *Petrol Engr.*, 24, n° 12, 1952.

(6) F. M. STARKWEATHER et D. T. PALUMBO, *J. Electrochem. Soc.*, 287, 1957, p. 291.

(7) EMMETT, *Symposium on New Methods for particle size determination in the Subsieve range* (*Amer. Soc. Test. mat.*, 1941).

(*Laboratoire de chimie des solides, Faculté des sciences, Paris.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par spectrophotométrie infrarouge, de la liaison hydrogène intramoléculaire dans les structures* 1.3-*glycoliques*. Note (*) de

MM. **Henri Buc** et **Jean Néel**, transmise par M. Georges Champetier.

Afin de préciser la nature et l'intensité des interactions intramoléculaires qui s'exercent entre les groupes hydroxyle portés par une macromolécule d'alcool polyvinylique et qui conditionnent sa conformation statistique, il a été procédé à un examen systématique du spectre d'absorption infrarouge de différents glycols-1.3 dans un domaine de longueurs d'onde voisin de 3 600 cm^{-1}.

F. T. Wall et W. F. Claussen (1), puis L. P. Kuhn (2) ont étudié par spectrophotométrie infrarouge, la liaison hydrogène intramoléculaire dans les glycols. S'attachant plus particulièrement au cas de structures rigides (cyclanediols) dans lesquelles deux groupes alcool de même ordre sont situés dans une disposition relative bien déterminée, ce dernier auteur a mis en évidence l'existence d'une relation expérimentale entre les différences des fréquences ν_1 et ν_2 attribuées aux oscillateurs O—H libres et O—H liés et la distance séparant les centres de l'atome d'oxygène et de l'atome d'hydrogène engagés dans une même liaison hydrogène. Nous avons étendu ces recherches au cas de structures déformables comme les glycols-1.3 et les triols-1.3.5 afin de préciser l'influence de la liaison hydrogène intramoléculaire sur la limitation de la liberté de rotation autour des directions de valence qui relient les atomes constitutifs de telles molécules. Ce phénomène est en effet l'un des facteurs qui conditionnent la conformation la plus probable prise, en l'absence de toute sollicitation extérieure par une macromolécule poly-β-glycolique comme l'alcool polyvinylique $\left[-CH_2-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-\right]_n$.

Le tableau réunit l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus. Le mélange racémique et l'indédoublable du pentanediol-2.4 ont été préalablement séparés par chromatographie de leurs complexes boriques sur colonne de résine Dowex 1 suivant la méthode de J. X. Khym et L. P. Zill (3), déjà utilisée à cette fin par E. Nagai et ses collaborateurs (4). Le produit désigné α est celui dont l'élution est la plus lente.

Sur le tableau nous avons indiqué pour chacun des onze composés étudiés les nombres d'ondes ν_1 et ν_2 des fréquences de vibration des oscillateurs OH libres et OH liés, le rapport des densités optiques $\tau = D_2/D_1$ aux maximum d'absorption et les largeurs $(d\nu_1)_{1/2}$, $(d\nu_2)_{1/2}$, $(d\nu_1)_{2/3}$ et $(d\nu_2)_{2/3}$ des bandes correspondantes, mesurées aux densités optiques $D_1/2$, $D_2/2$, $2\,D_1/3$ et $2\,D_2/3$. Dans les dernières colonnes nous avons mis en évidence les différences $\Delta\nu$ des fréquences de vibration des groupes O—H libres et O—H liés. Celles-ci peuvent être évaluées sans ambiguïté dans le cas de glycols possédant deux groupes alcool de même ordre ($\Delta\nu = \nu_1 - \nu_2$). Dans le cas contraire nous avons également indiqué la variation $\Delta\nu'$ de la

fréquence caractéristique de l'oscillateur —OH responsable de la chélation. Les spectres ont été enregistrés à l'aide de solutions dans le tétrachlorure de carbone, suffisamment diluées pour éviter toute interaction entre les molécules de soluté et placées dans une cellule de mesure d'épaisseur variable de 5 à 20 mm. La température a été fixée à 25° C pour la plupart des essais et exceptionnellement à 65° C dans le cas du pentanediol-1.5 et du pentanetriol-1.3.5 qui présentent une forte association intermoléculaire. Le spectrophotomètre utilisé était du type Perkin-Elmer modèle 21 à double faisceau et double passage équipé d'un prisme de fluorure de calcium. Certains essais ont également pu être effectués sur un appareil Perkin-Elmer modèle 112 à simple faisceau et double passage, muni d'un prisme en fluorure de lithium mis à notre disposition par Mlle M.-L. Josien [5].

Nature des composés.	ν_1 (cm⁻¹).	ν_2 (cm⁻¹).	τ.	$(d\nu_1)_{\frac{1}{2}}$ (cm⁻¹).	$(d\nu_2)_{\frac{1}{2}}$ (cm⁻¹).	$(d\nu_1)_{\frac{2}{3}}$ (cm⁻¹).	$(d\nu_2)_{\frac{2}{3}}$ (cm⁻¹).	$\Delta\nu$ (cm⁻¹).	$\Delta\nu'$ (cm⁻¹).
Mesures faites avec un prisme de fluorure de lithium.									
Propanediol-1.3	3635	3557	0,45₅	40	59	28	41	78	–
Propanol-1	3634	–	–	33	–	24	–	–	–
Butanediol-1.3 (*d-l*)	3628	3550	0,91₅	45	62	36	51	78	84
Butanol-1	3634	–	–	34	–	23	–	–	–
Butanol-2	3626	–	–	35	–	24	–	–	–
Tert.-butanol	3619	–	–	–	–	–	–	–	–
Mesures faites avec un prisme de fluorure de calcium.									
Propanediol-1.3	3636	3557	0,45	38	–	28	45	79	–
2.2-diméthylpropanediol-1.3	3639	3545	0,50	31	66	22	47	94	–
2.2-diéthylpropanediol-1.3	3639	3545	0,51₅	30	60	22	44	94	–
2-méthyl 2-propylpropanediol-1.3	3639	3545	0,55	32	66	21	46	94	–
2-éthyl 2-butylpropanediol-1.3	3638	3546	0,51	28	68	21	44	92	–
Pentanediol-2.4 (α)	3626	3532	1,52	23	56	15	39	94	–
Pentanediol-2.4 (β)	3626	3532	0,81	35	61	29	46	94	–
2-méthyl pentanediol-2.4 (*d-l*)	3614 ([b])	3529	1,83	34	59	24	41	85	96
Pentanol-2	3625	–	–	35	–	25	–	–	–
Pentanediol-1.5 (*)	3636	3541	0,09	28	94	24	62	95	–
Pentanetriol-1.3.5 (*d-l*)	3633 ([a])	3531	1,07	38	66	27	47	102	105
Pentanol-1 (*)	3636	–	–	30	–	23	–	–	–
Pentanol-3 (*)	3632	–	–	29,5	–	17,5	–	–	–

Sans indication contraire : t = 25 °C; (*) T = 65° C.

([a]) Épaulement à 3640 cm⁻¹.

([b]) Épaulement à 3628 cm⁻¹.

Les résultats obtenus mettent en évidence les faits suivants :

— Lorsqu'un polyalcool présente des groupes —OH portés par des atomes de carbone inégalement substitués, l'hydrogène de la fonction alcool relative au carbone le moins substitué agit comme accepteur d'électron vis-à-vis de l'oxygène des autres groupes hydroxyle. Toutefois, la largeur de la bande —OH libre dans le cas du butanediol-1.3 et les épaule-

ments observés pour le 2-méthylpentanediol-2.4 et le pentanetriol-1.3.5 montrent que l'hydrogène accepteur n'est pas totalement engagé dans cette liaison.

— Les propanediols-1.3, disubstitués en 2 ont un comportement très voisin, qui les distingue nettement du propanediol-1.3 lui-même.

— Les interactions intramoléculaires à grande distance en 1.5 par exemple, sont faibles.

— L'intensité de la chélation est différente pour les diastéréoisomères du pentanediol-2.4. On remarquera la particulière finesse de la bande d'absorption attribuée à l'oscillateur O—H dans le cas du composé α.

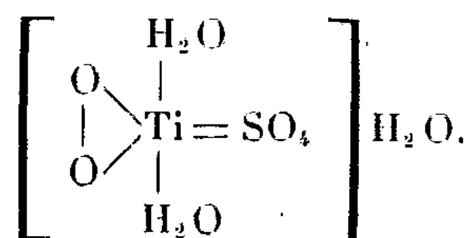
(*) Séance du 13 mars 1961.

(1) F. T. Wall et W. F. Claussen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 1939, p. 2679.
(2) L. P. Kuhn, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 2494; 76, 1954, p. 4323 et 80, 1958, p. 5950.
(3) J. X. Khym et L. P. Zill, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 2090.
(4) E. Nagai et coll., *J. Polym. Sc.*, 35, 1959, p. 295.
(5) M.-L. Josien, Centre de Physicochimie structurale (Bordeaux).

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire, École Supérieure de Physique et Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris,* 5e.)

CHIMIE DES COMPLEXES. — *Contribution à la chimie du titane. Étude du comportement en solution aqueuse du complexe titane-eau oxygénée en présence d'acide éthylène-diamine tétraacétique.* Note de M. **Pierre Viallet** présentée par M. Paul Pascal.

La formation d'un ion complexe coloré, par addition d'eau oxygénée à une solution perchlorique de titane, a été étudiée par divers auteurs (1) à (5). Ces études mettent en évidence l'existence d'un complexe contenant une molécule d'eau oxygénée par atome de titane. Mais les conclusions diffèrent quant à la formule exacte du composé; certains auteurs écrivent $Ti(O_2H_2)(OH)_x$, d'autres $Ti(OOH)(OH)_x$ et, plus récemment (6), en solution sulfurique :



L'incertitude porte donc, à la fois, sur la nature de la liaison titane-eau oxygénée, et sur le degré d'hydrolyse.

D'autre part, Pecsock et Maverick (7) ont étudié, par polarographie, le comportement des solutions perchloriques de titane en présence d'acide éthylène diamine tétraacétique (EDTA). D'après ces deux auteurs, il existerait, à un pH inférieur à 2, un complexe de formule (TiY^{4-}), dans laquelle Y^{-4} représente l'anion de l'acide EDTA complètement ionisé. Au-delà de pH 2, ce complexe subirait une hydrolyse partielle et correspondrait à la formule $[Ti(OH)_2Y^{4-}]^{2-}$.

Nous avons constaté que l'addition d'eau oxygénée à ces solutions provoquait l'apparition d'une coloration jaune clair, différente de celle des solutions perchloriques dans les mêmes conditions. Tant qu'on reste en milieu acide (pH < 6), le spectre d'absorption présente un maximum assez aigu à 3 700 Å.

Nous avons tout d'abord repris l'étude spectrophotométrique des solutions perchloriques de titane en présence d'eau oxygénée en opérant à un pH inférieur à 2.

Nos résultats sont en parfait accord avec ceux de Gastinger (4) et l'on a trouvé une constante de dissociation

$$K_1 = \frac{[Ti][H_2O_2]}{[Ti\,H_2O_2]} = 0{,}49.10^{-4}$$

pour la force ionique utilisée.

Des expériences de migration ont montré d'autre part que ce complexe est très probablement un cation.

L'addition d'acide EDTA à une solution perchlorique de titane, en présence d'eau oxygénée, entraîne un accroissement important de l'absorption à 3 700 Å. La méthode de Moore et Anderson [8], [9], [10] montre qu'il y a, dans le complexe coloré formé, 1 mol d'acide EDTA par atome de titane. En portant d'autre part l'accroissement d'absorption en fonction du rapport [EDTA]/[Ti] on obtient une courbe, analogue à celle de Gastinger [5], à partir de laquelle on peut calculer la constante d'instabilité du complexe mixte formé, constante qu'on doit écrire ici :

$$K_2 = \frac{[Ti(H_2O_2)(OH)_x][Y^{4-}][H^+]^x}{[Ti(H_2O_2)Y_4^-]}.$$

Les résultats conduisent à admettre d'une part $x = 2$, d'autre part pour K_2 la valeur

$$K_2 = 1{,}50 . 10^{-25}.$$

Le produit $K_1 K_2$ donne la valeur de la constante d'instabilité globale K du complexe.

On obtient

$$K = 0{,}73 . 10^{-29}.$$

Inversement, si l'on ajoute, à une solution de titane contenant un grand excès d'acide EDTA (et toujours à un pH inférieur à 2), une solution aqueuse d'eau oxygénée, la méthode ci-dessus reste applicable. On détermine alors une nouvelle constante K_3 qu'il faut écrire

$$K_3 = \frac{[TiY^{4-}][H_2O_2]}{[Ti(H_2O_2)Y^{4-}]} = 0{,}23 . 10^{-6}$$

Connaissant, d'après les résultats de Pecsock [7], la constante

$$K_4 = \frac{[Ti(OH)_2][Y^{4-}][H^+]^2}{[TiY^4]} = 3 . 10^{-23},$$

on voit qu'il est possible d'obtenir à nouveau la constante global K. On trouve alors

$$K = 0{,}69 . 10^{-29},$$

ce qui constitue, semble t-il, une assez bonne vérification de la méthode utilisée.

Le complexe étudié ne subit aucune migration sous l'action prolongée d'un champ électrique, ce qui exclut la possibilité d'une formule du type $Ti(OOH)Y^{-4}$.

Au-delà de pH 2, la détermination de K_1 et K_2 n'est plus possible car les solutions commencent à précipiter lorsqu'on n'est plus en présence d'un excès suffisant d'EDTA. Pecsock signale d'ailleurs que, même en présence d'un grand excès d'EDTA, il est difficile de préparer des solutions limpides de concentration en titane égale ou supérieure à 3 mM dès pH 3 et 0,8 mM pour des valeurs plus élevées du pH.

Nous avons eu les mêmes difficultés en essayant de déterminer la constante K_3 et ceci pour des solutions de concentrations encore plus faibles. Expérimentalement, au-delà de pH 2,75 le palier de fin de titrage, par l'eau oxygénée, du titane en milieu EDTA est atteint pour des rapports $[H_2O_2]/[Ti]$ inférieurs à l'unité. Ceci semble pouvoir s'expliquer par la formation irréversible de titane colloïdal qui diminuerait la concentration en titane effectivement disponible pour les équilibres au sein du liquide.

Nous envisageons d'utiliser cette méthode pour déterminer, de façon indirecte, les constantes de dissociation des complexes du titane avec certains acides organiques pour lesquels les méthodes directes ont échoué.

(1) M. E. Rumpf, *Ann. Chim.*, II, 8, 1937, p. 456.
(2) Bendig-Hirsmuller, *Anal. Chem.*, 120, 1940, p. 385.
(3) W. D. Treadwell, *Helv. Chim. Acta.*, 31, 1948, p. 557.
(4) Gastinger, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 275, 1954, p. 331.
(5) C. Garrigues, *Thèse d'Ingénieur Docteur*, Université de Montpellier, 1957, p. 100.
(6) Patel et Mohan, *Nature* (G. B.), 186, 1960, p. 803.
(7) Pecsock et Maverick, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 358.
(8) Moore et Anderson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 167.
(9) S. Pelletier, *J. Chim. Phys.*, 57, 1960, p. 291.
(10) P. Viallet, *J. Chim. Phys.*, 58, 1961, p. 216.

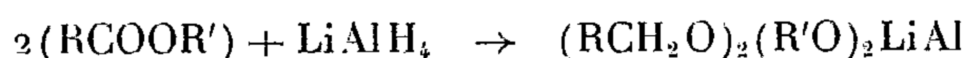
(*Laboratoire de Chimie physique, Faculté des Sciences, Montpellier.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Préparation d'un alcool polyméthallylique, soluble, de degré de polymérisation élevé.* Note de Mme **Fanny Boyer-Kawenoki**, présentée par M. Georges Champetier.

Préparation d'un alcool polyméthallylique par réduction d'un polyméthacrylate de méthyle de masse moléculaire élevée ($\bar{M} \simeq 2.10^6$). Réduction en présence d'acétate d'éthyle, à l'aide de l'hydrure de lithium-aluminium dissous dans du tétrahydrofuranne. Caractéristiques du polyalcool.

J. Petit et B. Houel [1] ont employé l'hydrure de lithium-aluminium ($LiAlH_4$) pour réduire du polyméthacrylate de méthyle. Ces auteurs, en opérant en solution dans le tétrahydrofuranne, ont obtenu un alcool polyméthallylique jaunâtre, insoluble dans les solvants courants et seulement soluble dans le *m*-crésol et dans la pyridine à chaud. Cependant, un chauffage prolongé, même à douce température, provoque l'insolubilisation totale du produit. En nous servant du même procédé, nous n'avons obtenu que des polyalcools absolument insolubles et ingonflables, même en évitant tout chauffage du produit. Cette divergence de résultat est due vraisemblablement à la masse moléculaire élevée ($\bar{M} \simeq 2.10^6$) du polyméthacrylate de méthyle que nous avons employé. Nous avons cherché un procédé permettant d'obtenir des alcools polyméthallyliques de masses moléculaires élevées, solubles ou tout au moins facilement gonflables dans des solvants appropriés.

On sait qu'au cours de la réduction des esters par l'hydrure de lithium-aluminium, il se forme d'abord un complexe de lithium-aluminium [2]



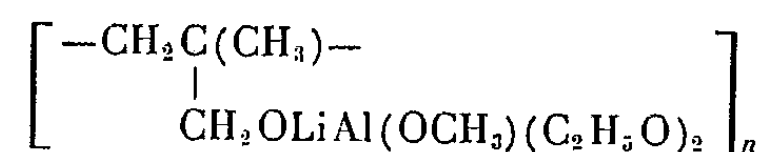
$$2(RCOOR') + LiAlH_4 \rightarrow (RCH_2O)_2(R'O)_2LiAl$$

qui, par hydrolyse, donne les alcools correspondants. Dans le cas de la réduction d'un polyméthacrylate de méthyle, la formation de ce complexe peut avoir lieu s'il y a rapprochement de deux groupes RCH_2O, pratiquement de deux groupes $—CH_2C(CH_3)—$ (avec CH_2O en branche sur C), pour chaque reste LiAl.



Une telle proximité est particulièrement favorisée par l'enchevêtrement pelotonné de la macromolécule et se fera de préférence entre différents points des chaînes moléculaires. Lors de l'hydrolyse, il peut se produire des réactions secondaires par mise en contact de deux groupes RCH_2O, avec formation éventuelle de ponts peroxyde d'alcoyle de la forme : $RCH_2O—OCH_2R$. La conséquence directe serait l'insolubilité de la macromolécule. En admettant cette hypothèse, la solubilité devrait apparaître en évitant le rapprochement des groupes RCH_2O du polymère par formation de complexes mixtes. Pratiquement, la préparation reviendrait donc à réduire du polyméthacrylate de méthyle en présence d'un autre ester

à petite molécule, par exemple, en présence d'acétate d'éthyle. Un complexe mixte de structure



permettrait alors, par hydrolyse, l'obtention de chaînes non pontées. La présente Note est consacrée à l'étude de ce procédé.

Mode opératoire et résultats. — L'échantillon de polyméthacrylate de méthyle que nous avons employé a été obtenu par fractionnement d'un produit du commerce. La viscosité intrinsèque de la fraction, en solution acétonique, à 25° C, est égale à 2,2 (10^2 $cm^3.g^{-1}$). La masse moléculaire évaluée d'après l'expression de Meyerhoff et Schulz [3] est égale à 2.10^6 (D.P. $\simeq 2.10^4$). 3,5 g (0,035 mole) de polyméthacrylate de méthyle sont dissous dans 200 ml de tétrahydrofuranne contenant 4,5 g (0,051 mole) d'acétate d'éthyle. Le liquide est introduit dans un ballon et additionné, en agitant, de 11,5 g de $LiAlH_4$ dispersé dans 350 ml de tétrahydrofuranne. Le mélange chauffé au reflux pendant 4 h, donne un liquide gris et trouble qui est additionné de 66 ml d'acétate d'éthyle pour détruire l'excès de $LiAlH_4$. Le mélange est alors filtré sur un filtre de Buchner. Le précipité est repris par 500 ml d'éthanol à 95° et hydrolysé par addition de 75 ml de HCl concentré et 1 400 ml d'eau. On obtient encore un liquide trouble qui est de nouveau filtré; on en sépare un précipité blanchâtre d'alcool polyméthallylique. Pour le purifier, le polymère est de nouveau traité avec 100 ml d'éthanol à 95°, dans lequel il se dépose sous forme d'une masse visqueuse. Après chauffage rapide à 70°, l'ensemble est additionné d'un peu de HCl et d'eau. L'opération conduit à l'obtention d'un précipité parfaitement blanc, qui est abondamment lavé à l'alcool à 95°, puis à l'eau. Un séchage à 70° donne une résine dure et vitreuse, ne se laissant pas réduire en poudre. La résine gonfle fortement sur le bloc Maquenne, entre 150 et 220°, et devient parfaitement blanche. Elle semble fondre à 320°. L'analyse élémentaire correspond sensiblement à celle d'un alcool polyméthallylique : calculé %, C 66,67; H 11,11; trouvé %, C 65,22; H 10,82 (absence de cendres).

Le spectre infrarouge présente une bande vers 3,05 μ (3 279 cm^{-1}) attribuable au groupe hydroxyle perturbé; une autre bande large vers 9,6 μ (1 042 cm^{-1}) caractérise les fonctions alcool primaire. Le rendement en alcool polyméthallylique purifié est de 32 %. Essoré après lavage à l'eau, mais non séché, il est presque entièrement soluble, à froid, dans le mélange éthanol 95°-HCl concentré (1 : 2), le *m*-crésol, la pyridine, le diméthylsulfoxyde. Il se dissout complètement par un chauffage rapide. Il gonfle dans l'alcool à 95°. Il est insoluble dans l'acétone. Après séchage de plusieurs heures à 70°, le produit se redissout, à chaud, dans le mélange éthanol 95°-HCl concentré (1 : 4 au lieu de 1 : 2 avant son séchage) et il reste soluble à froid. La dissolution plus difficile du produit séché peut être

attribuée à la formation de liaisons hydrogène au cours du séchage. La viscosité intrinsèque du polyalcool, à 25°, dans le mélange éthanol 95°-HCl concentré (1 : 2) est égale à 2,5 ($10^2\ cm^3.g^{-1}$). Cette valeur est semblable à celle obtenue pour le polyméthacrylate de méthyle ($[\eta] = 2,2$) qui a servi à la préparation du polyalcool. En première approximation, on peut admettre que le degré de polymérisation du polyalcool est très élevé et probablement du même ordre de grandeur (D. P. $\simeq 2.10^4$) que celui du polyméthacrylate de méthyle qui a servi à sa préparation.

Conclusions. — Les résultats obtenus semblent confirmer l'hypothèse que nous avons émise au sujet du pontage s'effectuant dans la macromolécule au moment de la destruction du complexe de lithium-aluminium. Ce pontage peut être évité, tout au moins en grande partie, lorsqu'on effectue la réduction du polyméthacrylate de méthyle en présence d'acétate d'éthyle qui contribue à la formation d'un complexe mixte. Ce procédé permet ainsi d'obtenir un alcool polyméthallylique d'un degré de polymérisation élevé, pouvant se dissoudre ou gonfler dans les solvants mentionnés. La redissolution du polyalcool plus difficile après séchage à 70°, est vraisemblablement due à la formation de liaisons hydrogène entre les groupes hydroxyle.

(1) J. PETIT et B. HOUEL, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1427.
(2) N. C. GAYLORD, *Reduction with complex metal hydrides*, Interscience Publishers, 1956, p. 391.
(3) MEYERHOFF et SCHULZ, *Macrom. Chem.*, 7, 1952, p. 249.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire du Centre National de la Recherche Scientifique, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE THÉORIQUE. — *Matrices inverses des matrices alternantes de Hueckel.* Note (*) de M. **Isaac Samuel**, présentée par M. Louis de Broglie.

On démontre que les éléments de ces matrices inverses sont au signe près les indices de liaison de Pauling (dont on généralise la définition).

Considérons un carbure d'hydrogène alternant à $2n$ atomes de carbone (exemple : naphtalène). Les atomes sont numérotés de façon que les seules liaisons existantes lient des atomes de parités différentes. La méthode de Hueckel ([1]) fait correspondre à ce corps une matrice alternante symétrique M_1 d'ordre $2n$ (tableau I). Les éléments non nuls, égaux à 1, de cette matrice sont des éléments alternants, c'est-à-dire que les indices qui les caractérisent sont de parités différentes. Cette matrice M_1 est représentée par un graphe qui correspond à la formule du composé (*fig.* 1). Le tableau II constitue la matrice M_2 des éléments alternants ([4]).

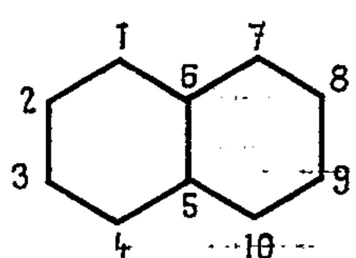


Figure 1

	1	3	5	7	9
2	1	1			
4	1	1	1		
6			1	1	
8				1	1
10			1		1

Matrice M_2
tableau 2

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1		1				1				
2	1		1							
3		1		1						
4			1		1					
5				1		1				1
6	1				1		1			
7						1		1		
8							1		1	
9								1		1
10					1				1	

Matrice M_1
tableau 1

Définition de l'indice de liaison. — Soit K_0 le nombre de formules kékuléennes du composé, K_1 le nombre de formules kékuléennes du composé obtenu en supprimant dans le premier deux atomes de parités différentes r et s. L'indice de liaison p_{rs} est défini par la relation

$$p_{rs} = \frac{K_1}{K_0}. \tag{1}$$

Cette définition est équivalente à celle de Pauling ([2]) si la liaison $r-s$ est une liaison effective, mais elle attribue également cet indice aux liaisons ineffectives de deux atomes de parités différentes. Dans ce cas, K_1 est égal au nombre de formules monoexcitées du composé comprenant cette liaison ineffective.

Nous supposons que les seuls polygones géométriques figurant dans le graphe de la matrice M_1 aient un nombre de côtés m, tel que m soit pair et $m/2$ impair, soit des hexagones, décagones, etc. [*voir* conditions de grillabilité ([3]) et ([4])].

Dans ces conditions, nous allons montrer que l'élément b_{rs} d'indices r et s de la matrice M_1^{-1}, nul si r et s sont de mêmes parités, est égal à $\pm\, p_{rs}$ si les deux indices sont de parités différentes, le choix du signe étant précisé dans la suite. Le tableau III représente la matrice inverse de M_1 (tableau I).

Démonstration. — Soit a_{rs} un élément de la matrice M_1 ou M_2. En tenant compte de la symétrie de la matrice M_1, l'élément b_{rs} de la matrice M_1^{-1} est donné par la relation (2)

$$b_{rs} = \frac{1}{2}\frac{\Delta_{rs}}{\Delta}, \tag{2}$$

Δ étant le déterminant de la matrice M_1, Δ_{rs} son mineur par rapport à l'élément a_{rs}.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1		2/3		-2/3		1/3		-1/3		1/3
2	2/3		1/3		-1/3		-1/3		1/3	
3		1/3		2/3		-1/3		1/3		-1/3
4	-2/3		2/3		1/3		1/3		-1/3	
5		-1/3		1/3		1/3		-1/3		1/3
6	1/3		-1/3		1/3		1/3		-1/3	
7		-1/3		1/3		1/3		2/3		-2/3
8	-1/3		1/3		-1/3		2/3		1/3	
9		1/3		-1/3		-1/3		1/3		2/3
10	1/3		-1/3		1/3		-2/3		2/3	

Matrice M_1^{-1}
Tableau 3

Comme nous avons montré [4] que Δ_{rs} ne peut être différent de zéro que si r et s sont de parités différentes, cette propriété est valable pour b_{rs}.

Soit G le déterminant de la matrice M_2, G_{rs} son mineur par rapport à a_{rs}. Comme nous avons établi [5] la relation $\Delta = (-1)^n G^2$, et qu'on en déduit $\Delta_{rs} = (-1)^n 2 G G_{rs}$, on peut calculer b_{rs} par la relation

$$b_{rs} = \frac{G_{rs}}{G}. \tag{3}$$

Or, on a montré

a. que dans le cas des carbures d'hydrogène à matrices alternantes grillables $G = K_0$ [3], [6];

b. dans ces cas on a également l'égalité des valeurs absolues de G_{rs} et de K_1 [*voir* référence [4] en particulier tableau IV], ce qui établit la relation

$$b_{rs} = \pm\, p_{rs}. \tag{4}$$

Choix du signe. — Le signe est déterminé par la parité de I, nombre d'inversions des lignes et colonnes des termes de $a_{rs}G_{rs}$ dans le développement de G (si I est pair, les termes non nuls sont positifs).

Or les matrices alternantes grillables sont caractérisées par le fait que tous les termes de G pour lesquels I est impair contiennent des éléments nuls et disparaissent dans le développement. On en déduit :

a. Si $a_{rs} = 1$ (liaison effective) tous les termes de $a_{rs}G_{rs}$ sont positifs. Pour ces liaisons il faut toujours choisir le signe +.

Indices de la liaison	Formules kékuléennes	Détermination de i	Signe
1-4		1 3 5 7 9 / 2 4 6 8 10 $i = 1$; 1 3 5 7 9 / 2 4 6 8 10 $i = 3$	–
2-5		1 3 5 7 9 / 2 4 6 8 10 $i = 3$	–
1-10		1 3 5 7 9 / 2 4 6 8 10 $i = 4$	+

Tableau 4

b. Si $a_{rs} = 0$ (liaison ineffective), on remarquera que I a la même parité pour tous les termes de $a_{rs}\,G_{rs}$, car G_{rs} étant grillable, la parité de I dépend uniquement de la position de r et s par rapport aux autres indices.

c. Détermination du signe correspondant à une liaison ineffective. — Portons les indices impairs sur une droite (tableau IV) en les plaçant dans leur ordre naturel. Les indices pairs figurent sur une droite parallèle, de façon que chaque indice pair se trouve en face de l'indice impair correspondant à un même élément diagonal de la matrice M_2. Si l'on représente chaque liaison r-s d'une formule kékuléenne par le segment joignant les points r et s de la figure, le nombre i des points d'intersection de ces segments est évidemment égal à I.

(*) Séance du 13 mars 1961.

(1) E. HUECKEL, *Z. Physik*, 70, 1931, p. 204 et 76, 1932, p. 628.

(2) L. PAULING, L. O. BROCKWAY et J. Y. BEACH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 1935, p. 2705.

(3) I. SAMUEL, *Cahiers de Physique*, n° 100, 1958, p. 478.

(4) I. SAMUEL, *ibid.*, 118, 1960, p. 209.

(5) I. SAMUEL, *ibid.*, 121, 1960, p. 379.

(6) M. J. S. DEWAR et H. C. LONGUET-HIGGINS, *Proc. Roy. Soc.*, A, 214, 1952, p. 482.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Structure électronique du trans- et du cis-glyoxal (méthode des combinaisons linéaires des orbitales atomiques améliorée).* Note (*) de MM. **André Julg** et **Jean-Claude Donadini**, présentée par M. Louis de Broglie.

La méthode des combinaisons linéaires des orbitales atomiques améliorée ([1]) est appliquée à l'étude des propriétés du trans- et du cis-glyoxal.

Nous avons adopté pour ces molécules les caractéristiques suivantes ([2]) :

$$d(\text{C—O}) = 1{,}20\ \text{Å}, \qquad d(\text{C—C}) = 1{,}47\ \text{Å} \qquad \text{et} \qquad \widehat{\text{OCC}} = 123^\circ.$$

Pour orbitales atomiques de base nous avons utilisé des orbitales hydrogénoïdes de Slater dont le Z est choisi après essais successifs pour être en accord avec la charge électronique calculée. Ces molécules sont planes, les atomes d'oxygène sont supposés dans l'état d'hybridation sp_2 symétrique. Aucun déplacement des électrons le long des liaisons σ entre le carbone et l'oxygène n'a été introduit par analogie avec les résultats obtenus pour la formaldéhyde ([3]).

Les fonctions d'onde moléculaire π et les énergies associées sont, en désignant par χ'_1, χ'_2, χ'_3 et χ'_4 les orbitales atomiques orthogonalisées selon le procédé de Löwdin ([4]) correspondant aux atomes porteurs d'électrons π :

Trans-glyoxal.

$$\varphi_1 = 0{,}4940\,(\chi'_1 + \chi'_4) + 0{,}5060\,(\chi'_2 + \chi'_3), \qquad e_1 = -19{,}211\ \text{eV},$$
$$\varphi_2 = 0{,}5911\,(\chi'_1 - \chi'_4) + 0{,}3880\,(\chi'_2 - \chi'_3), \qquad e_2 = -17{,}498\ \text{»}$$
$$\varphi_3 = 0{,}5060\,(\chi'_1 + \chi'_4) - 0{,}4940\,(\chi'_2 + \chi'_3), \qquad e_3 = -4{,}537\ \text{»}$$
$$\varphi_4 = 0{,}3880\,(\chi'_1 - \chi'_4) - 0{,}5911\,(\chi'_2 - \chi'_3), \qquad e_4 = -0{,}969\ \text{»},$$

Cis-glyoxal.

$$\varphi_1 = 0{,}4935\,(\chi'_1 + \chi'_4) + 0{,}5065\,(\chi'_2 + \chi'_3), \qquad e_1 = -19{,}176\ \text{eV},$$
$$\varphi_2 = 0{,}5920\,(\chi'_1 - \chi'_4) + 0{,}3867\,(\chi'_2 - \chi'_3), \qquad e_2 = -17{,}552\ \text{»}$$
$$\varphi_3 = 0{,}5065\,(\chi'_1 + \chi'_4) - 0{,}4935\,(\chi'_2 + \chi'_3), \qquad e_3 = -4{,}523\ \text{»}$$
$$\varphi_4 = 0{,}3867\,(\chi'_1 - \chi'_4) - 0{,}5920\,(\chi'_2 - \chi'_3), \qquad e_4 = -0{,}973\ \text{»}$$

Dans les deux cas les charges électroniques π sont pratiquement les mêmes : $q_0 = 1{,}185$ et $q_c = 0{,}815$ correspondant aux charges effectives : $Z_0 = 4{,}487$ et $Z_c = 3{,}313$. On remarquera que ces charges sont voisines de celles obtenues pour la formaldéhyde ([3]) par la même méthode : $q_0 = 1{,}23$. Les énergies mises en jeu dans la première transition N → V ($\varphi_2 \to \varphi_3$) sont : 7,6 eV pour le trans-glyoxal et 7,2 pour le cis-glyoxal. Expérimentalement, pour le trans-glyoxal cette énergie vaut 7,5 eV ([5]). Aucun résultat ne semble avoir été obtenu pour l'isomère cis. Cependant par analogie avec les calculs de Parr et Mulliken sur le butadiène ([6]) qui obtiennent une énergie de transition pour l'isomère cis inférieure d'environ 0,3 eV à celle du trans, la valeur trouvée ici est satisfaisante.

Nous avons enfin abordé le problème des transitions N → A dans ces

molécules. Plutôt que d'évaluer directement les énergies mises en jeu nous avons préféré calculer l'effet bathochrome apporté par la conjugaison entre les deux groupements carbonyles. Si nous désignons par e_p l'énergie associée à l'orbitale décrivant la paire d'électrons $2p$ d'un atome d'oxygène intéressé dans la transition N → A de la formaldéhyde, d'après ([3]) le singulet correspond, en utilisant les notations classiques, à

$$S_f = \Delta e - J + 2K = -e_p + 10{,}96.$$

Dans le glyoxal les charges portées par les atomes d'oxygène et de carbone étant sensiblement les mêmes que dans la formaldéhyde (1,2 et 0,8), l'énergie associée à l'orbitale décrivant la paire $2p$ d'un atome d'oxygène intervenant dans la transition $p \rightarrow \varphi_3$ est

$$e_p - \sum_r (1 - q_r) J_{p\pi_r},$$

$J_{p\pi_r}$ désignant l'intégrale coulombienne relative à l'orbitale p de l'atome d'oxygène considéré et à l'orbitale π de l'atome r, la sommation portant sur les atomes de carbone et d'oxygène non liés à l'atome d'oxygène porteur de la paire p considérée. Pour le trans-glyoxal on obtient $S_g = -e_p - 11{,}82$, soit $S_f - S_g = 0{,}86$ eV, c'est-à-dire : $S_g = 2{,}6$ eV. Mais, en réalité, la transition $p \rightarrow \varphi_3$ est dégénérée puisque l'électron peut provenir de la paire $2p$ de l'atome d'oxygène 1 ou de l'atome d'oxygène 4. Il en résulte le dédoublement du niveau excité. La séparation calculée est de 0,05 eV. Pour le cis-glyoxal la différence $S_f - S_g$ vaut 0,97 eV, soit $S_g = 2{,}5$ eV. La séparation entre les deux niveaux étant toujours de l'ordre de 0,05 eV.

Expérimentalement ([5]) on observe pour le trans-glyoxal un effet bathochrome de 0,8 eV ($S_g = 2{,}7$ eV). Quant à la séparation entre les deux niveaux, elle vaut dans le cas similaire du diacétyle 0,05 eV ([7]). Ici encore l'énergie de la transition N → A du cis-glyoxal ne semble pas être connue. Toutefois, compte tenu du faible effet hypsochrome provoqué par la présence des deux méthyles dans le diacétyle par rapport au trans-glyoxal ([5]), ([7]), nous pouvons en extrapolant les résultats relatifs à des dicétones cycliques substituées ([8]) situer approximativement le centre de gravité des deux singulets dégénérés $p \rightarrow \varphi_3$ à environ 2,4 eV au-dessus de l'état fondamental, c'est-à-dire comme le montre notre calcul au-dessous de celui du trans-glyoxal. La séparation entre les deux niveaux est dans ces dicétones cycliques toujours de l'ordre de 0,05 eV.

(*) Séance du 13 mars 1961.

([1]) A. Julg, *J. Chim. Phys.*, 57, 1960, p. 19.
([2]) In *Interatomic distances*, Publ. Chem. Soc., M 125, 1958.
([3]) A. Julg et M. Bonnet, *J. Chim. Phys.*, 57, 1960, p. 434.
([4]) P. O. Löwdin, *J. Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 365.
([5]) J. C. D. Brand, *Trans. Faraday Soc.*, 50, 1954, p. 431.
([6]) R. G. Parr et R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 1338.
([7]) J. W. Sidman et D. S. McClure, *J. Amer. Soc.*, 77, 1955, p. 6461.
([8]) C. Sandris et G. Ourisson, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 958.

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation d'acide perchlorique anhydre.* Note (*) de M. GUY MASCHERPA, présentée par M. Louis Hackspill.

Rectification sous 7 cm de mercure de solutions d'acide perchlorique à 65 % en poids et d'acide sulfurique à 95 % dans la proportion de 1 à 3, en volume.

Les préparations existantes ([1]), délicates à conduire, sont des distillations simples, sous quelques millimètres de mercure de solutions $HClO_4$—H_2SO_4—H_2O comportant un très large excès d'acide sulfurique ou même additionnées d'oléum.

L'appareil décrit ici permet de préparer, avec sécurité, un acide anhydre, totalement incolore avec un débit de 60 g/h. Il fonctionne depuis un an

Description. — Il est reproduit sur la figure.

La solution à rectifier, introduite dans le ballon A, de 500 ml, est portée à ébullition à l'aide d'un chauffe-ballon de puissance maximale 400 W réglée par un alternostat.

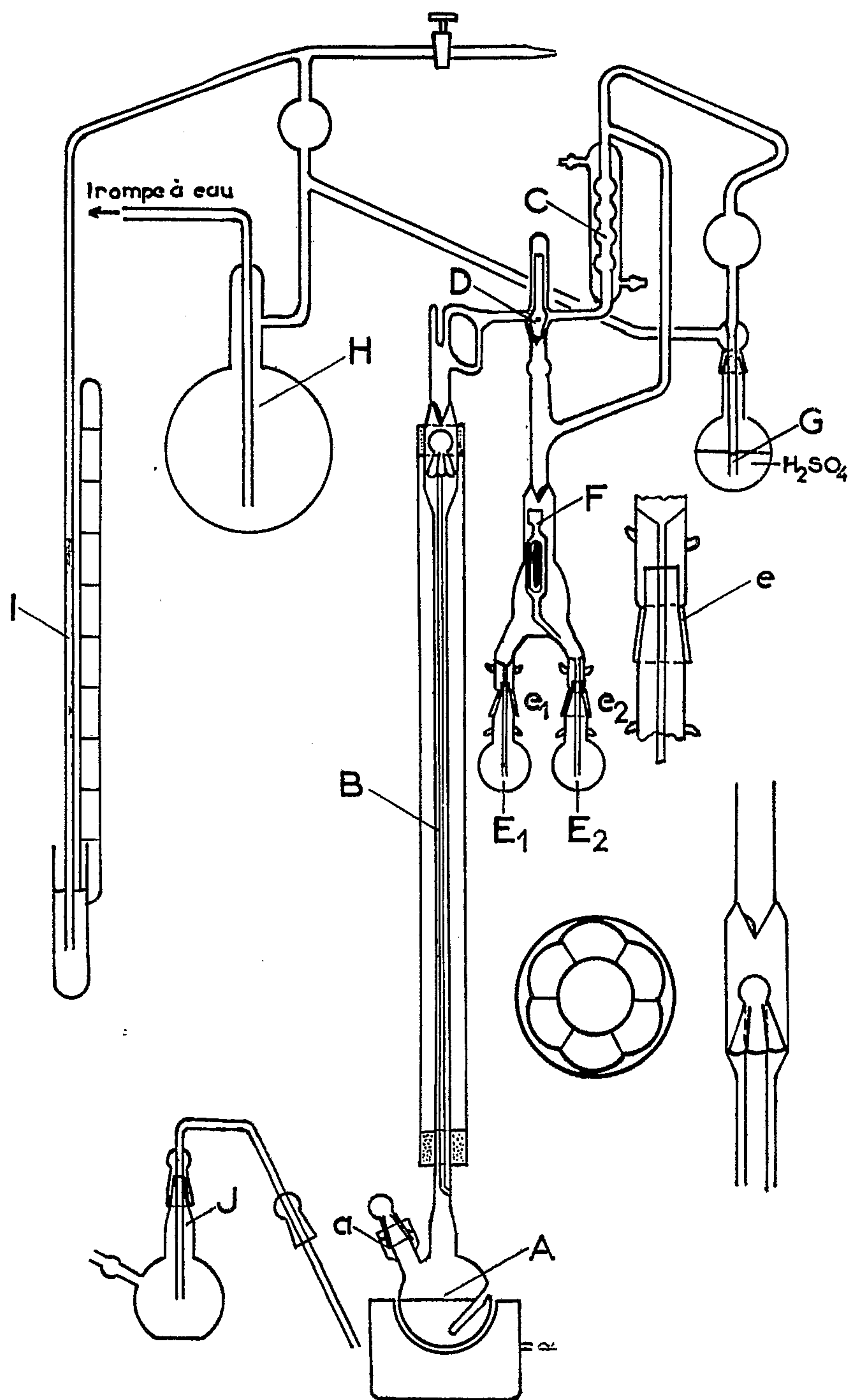
La rectification est assurée par une colonne à film tombant B de 70 cm de hauteur. Celle-ci est constituée de deux tubes concentriques d'espace annulaire 1,5 mm (diamètre intérieur du tube externe : 8 mm; diamètre extérieur du tube interne, : 5 mm). Ce dernier est porteur à sa partie supérieure d'un chapeau répartiteur qui distribue le reflux. La tête de colonne, munie d'un réfrigérant à boule comporte un dispositif de reflux dont l'essentiel est la partie mâle d'un petit rodage, percée à hauteur convenable d'un petit trou par où s'écoule le distillat. Le taux de reflux R = 1. Le distillat est recueilli à volonté en E ou E′ par l'intermédiaire d'un tube-entonnoir F solidaire d'un barreau de fer doux que l'on oriente de l'extérieur à l'aide d'un aimant permanent. Un piège à acide sulfurique G et un ballon H de 3 l, servant de volume-tampon, isolent la colonne à rectifier d'une trompe à eau qui permet d'obtenir la pression réduite désirée, et mesurée à l'aide du manomètre 1.

Cet appareil est rigoureusement à l'abri de l'humidité. Presque partout soudé, il ne comporte que trois rodages protégés. Les rodages (*e*) et (*e′*) sont « graissés » à l'acide sulfurique et munis d'une collerette empêchant toute descente d'acide sulfurique dans les récepteurs. Le rodage (*a*) est muni d'une gaine protectrice noyée dans l'acide sulfurique, les fuites sulfuriques y sont sans inconvénient.

Mode opératoire. — On purge d'abord, avec grand soin, l'appareil de toute trace d'humidité. Un courant d'air séché par passage dans une colonne de gel de silice, périodiquement régénéré (*h* = 70 cm) circule pendant, approximativement, 1 h.

Puis, une charge de 250 ml d'une solution constituée d'un quart d'acide perchlorique à 65 % et de trois quarts d'acide sulfurique à 95 %, est introduite dans le bouilleur.

On fixe la pression à 7 cm Hg. On élève progressivement la température. La solution commence à bouillir vers 150° C. La température croît ensuite



progressivement en cours de distillation. Simultanément la température de tête de colonne reste constante (É = 43° C sous 7 cm Hg et 52° C sous 10 cm). On a constaté qu'il n'était pas avantageux de travailler à des pressions plus élevées (risques de décomposition de l'acide rectifié).

Les premières gouttes d'acide, recueillies en E sont légèrement teintées en jaune par des traces de bioxyde de chlore. On arrête la rectification juste avant la brusque montée de température de la tête de colonne, caractéristique de la fin de passage de $HClO_4$ anhydre. L'approche de ce changement est signalé par un ralentissement de la rectification.

L'acide obtenu est immédiatement utilisé, après arrêt de la colonne et remise à pression atmosphérique. Le résidu, qui contient encore 5 % en poids de $HClO_4$ est soutiré au moyen du dispositif J adaptable au ballon A.

Résultats. — On extrait les trois quarts de l'acide introduit dans le bouilleur.

Les caractéristiques des acides recueillis sont les suivantes :

Expériences	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Poids $HClO_4$ (%)	99,98	99,91	100,00	100,02	99,99	99,96
Densités	1,7608	1,7611	1,7608	1,7607	1,7608	1,7607

Pour six échantillons provenant de distillations différentes le titre moyen est de 99,98 % en poids, avec une erreur probable de ± 0,3 %.

Densité corrigée : $d_4^{25} = 1{,}7608 \pm 0{,}0001$.

La concordance de ces dernières est une meilleure assurance de la reproductibilité des échantillons que des dosages analytiques, même précis.

(*) Séance du 13 mars 1961.

(1) H. E. Rosoe, *J. Chem. Soc.*, 16, 1863, p. 82; Vorlander et Schilling, *Liebigs Ann.*, 1900, p. 310-369; S. S. van Wyck, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 48, 1906, p. 1.; Linde; *Z. Electroch.*, 30, 1924, p. 255; K. van Emster, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 52, 1907, p. 270, O. E. Goehler et G. R. Smith, *Ind. En. Chem. Anal.*, 3, 1931, p. 55; A. Michaël et W. T. Cohn, *J. Amer. Chem. Soc.*, 23, 1900, p. 44; G. F. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 185.

(*Laboratoire de Génie chimique, Faculté des Sciences, Alger.*)

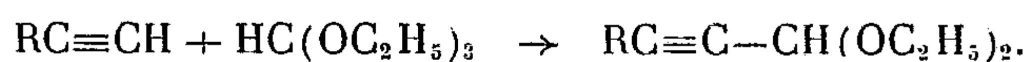
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les aldéhydes α-acétyléniques contenant une autre fonction au bout de la chaîne.* Note (*) de MM. **Roland Epsztein**, **Serge Holand** et **Israël Marszak**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Plusieurs aldéhydes de formule $X(CH_2)_nC{\equiv}CCHO$ ($X = -Cl$, $-C{\equiv}CH$ ou $-CO_2C_2H_5$) ont été obtenus par l'action de l'orthoformiate d'éthyle sur les composés acétyléniques vrais correspondants, suivie d'une hydrolyse. Quelques réactions de ces composés, pour la plupart nouveaux, sont citées.

Les recherches que nous poursuivons depuis un certain nombre d'années sur les composés acétyléniques polyfonctionnels, nous ont conduits à étudier la préparation et les possibilités réactionnelles des aldéhydes α-acétyléniques contenant en position ω un groupement mobile.

De tels composé devaient pouvoir se prêter à un grand nombre de synthèses aussi bien par l'une que par l'autre de leurs fonctions terminales.

Les aldéhydes α-acétyléniques sont connus depuis longtemps et ont déjà fait l'objet d'un certain nombre de travaux. Récemment, Howk et Saur [1] ont préparé plusieurs acétals de cette famille en traitant les acétyléniques vrais par l'orthoformiate d'éthyle en présence de sels de zinc :



$$RC{\equiv}CH + HC(OC_2H_5)_3 \rightarrow RC{\equiv}C-CH(OC_2H_5)_2.$$

Nous avons pu, pour notre part, constater que cette méthode est applicable aux composés acétyléniques vrais ω-chlorés, $Cl(CH_2)_n C{\equiv}CH$.

Ainsi, en traitant le chloro-1 heptyne-6 par l'orthoformiate d'éthyle dans les conditions indiquées par les auteurs sus-nommés, nous avons obtenu, avec un rendement de 60 % le diéthoxy-1.1 chloro-8 octyne-2 : (I) $Cl(CH_2)_5 C{\equiv}CCH(OC_2H_5)_2$, $\acute{E}_{0,3}$ 105-107°; n_D^{20} 1,4565.

De même, le chloro-1 undécyne-10, nous a fourni le diéthoxy-1.1 chloro-12 dodécyne-2 : (II) $Cl(CH_2)_9 C{\equiv}CCH(OC_2H_5)_2$, $\acute{E}_{10^{-4}}$ 105-110°; n_D^{20} 1,4585.

Nous avons également réalisé cette réaction avec un composé renfermant deux fonctions acétyléniques vraies, l'octadiyne-1.7, $HC{\equiv}C(CH_2)_4 C{\equiv}CH$. En utilisant 1 mol d'orthoformiate, pour 2 mol d'acétylénique, nous avons obtenu le dérivé monosubstitué, le diéthoxy-1.1 nonadiyne-2.8 : (III) $HC{\equiv}C(CH_2)_4 C{\equiv}CCH(OC_2H_5)_2$, $\acute{E}_{0,1}$ 80-81°; n_D^{20} 1,4550, avec un rendement de 45 %, à côté de 15 % du dérivé disubstitué, le tétraéthoxy-1.1.10.10 décadiyne-2.8 : (IV) $((C_2H_5O)_2CHC{\equiv}C(CH_2)_2)_2$, $\acute{E}_{10^{-4}}$ 140°; n_D^{20} 1,4615; tous deux décrits récemment par Bohlmann, Inhoffen et Herbst [2] qui les ont préparés par réaction magnésienne.

Enfin, cette réaction s'est révélée applicable à un acétylénique vrai contenant en position ω- une fonction ester.

Ainsi, partant de l'heptyne-6 oate d'éthyle [3] $HC{\equiv}C(CH_2)_4 COOC_2H_5$, nous avons obtenu, un ester acétal acétylénique, le diéthoxy-8.8 octyne-6

oate d'éthyle : (V) $(C_2H_5O)_2CH.C{\equiv}C(CH_2)_4COOC_2H_5$, $É_{0,25}$ 110-111°; n_D^{20} 1,4455. En milieu alcalin, l'acétal ester se laisse aisément saponifier en acétal acide correspondant, le diéthoxy-7.7 octynoïque : (VI) $(C_2H_5O)_2\,CHC{\equiv}C\,(CH_2)_4\,COOH$, $É_{10^{-4}}$ 110°; n_D^{20} 1,4575.

En présence de nickel Raney, ces divers composés absorbent la quantité théorique d'hydrogène fournissant les dérivés saturés correspondants.

Parmi ceux-ci, certains sont à notre connaissance des composés nouveaux:

diéthoxy-1.1 chloro-8 octane : $Cl(CH)_7CH(OC_2H_5)_2$, $É_{0,2}$ 80-81°; n_D^{20} 1,4360;
diéthoxy-1.1 chloro-12 dodécane : $Cl(CH_2)_{11}CH\,(OC_2H_5)_2$, $É_{0,2}$ 130°; n_D^{20} 1,4400;
diéthoxy-8.8 octanoate d'éthyle : $(C_2H_5O)_2\,CH(CH_2)_6\,COOC_2H_5$, $É_{0,15}$ 95-97°; n_D^{20} 1,4280;
acide diéthoxy-8.8 octanoïque : $(C_2H_5O)_2CH(CH_2)_6COOH$, $É_{10^{-4}}$ 110°; n_D^{20} 1,4410.

L'hydrolyse des acétals cités ici, au moyen de l'acide oxalique, nous a fourni avec de bons rendements, les aldéhydes acétyléniques et saturés correspondants, presque tous produits nouveaux à notre connaissance.

(VII) Chloro-8 octyne-2 al : $Cl(CH_2)_5C{\equiv}C.CHO$, $É_{0,15}$ 69-70°; n_D^{20} 1,4820; dinitrophénylhydrazone F 55-56°;
(VIII) Chloro-12 dodécyne-2 al : $Cl(CH_2)_9C{\equiv}CCHO$, $É_{0,15}$ 115°; n_D^{20} 1,4765; dinitrophénylhydrazone F 39°;
(IX) Nonadiyne-2.8 al : $HC{\equiv}C(CH_2)_4C{\equiv}CCHO$; $É_1$ 77°; n_D^{20} 1,4825; dinitrophénylhydrazone F 71° (2);
(X) Décadiyne-2.8 dial (2) : OHCC $C(CH_2)_4C{\equiv}CCHO$, $É_{0,2}$ 105°; n_D^{25} 1,5075; bis-dinitrophénylhydrazone F 194° (2);
(XI) Carbéthoxy-8 heptyne-2 al : $C_2H_5OOC(CH_2)_4C{\equiv}CCHO$, $É_{0,2}$ 94-95°; n_D^{20} 1,4630;
Chloro-8 octanal : $Cl(CH_2)_7CHO$, $É_{20}$ 123-124°; n_D^{20} 1,4430; dinitrophénylhydrazone F 88°;
Chloro-12 dodécanal : $Cl(CH_2)_{11}CHO$, $É_{0,1}$ 103-105°; n_D^{20} 1,4515; dinitrophénylhydrazone F 98°.

Nous avons, d'autre part, abordé l'étude des possibilités réactionnelles offertes par ces divers composés.

Nous décrirons seulement ici, deux synthèses réalisées à partir du diéthoxy-1.1 nonadiyne-2.8 (III) qui mettent en jeu l'une et l'autre de ses fonctions terminales. En appliquant à l'aldéhyde correspondant (IX) la méthode de réduction duplicative des aldéhydes α-acétyléniques décrite par Piaux et Durand (4), nous avons obtenu un glycol deux fois acétylénique vrai, l'octadécatétrayne-1.7.11.17 diol 9.10 : $HC{\equiv}C(CH_2)C{\equiv}C\,CH(OH)\,CH(OH)\,C{\equiv}(CH_2)_4\,C{\equiv}CH$, F 66°.

Ce composé se rattache à la classe des α-glycols diacétyléniques portant diverses fonctions aux extrémités de leur chaîne et dont certains termes ont été déjà préparés par Koulkes et l'un de nous par une autre voie (5).

En présence de nickel Raney, ce glycol tétra-acétylénique a fourni après absorption de 8 mol d'hydrogène, le glycol saturé correspondant, l'octadécanediol-9.10 : $C_8H_{17}CH(OH)CH(OH)C_8H_{17}$ (6) F 133°.

La deuxième synthèse réalisée est l'oxydation duplicative de l'acétal (III) par l'oxygène en présence de chlorure cuivreux qui nous a conduits à un diacétal tétraacétylénique, le tétraéthoxy-1.1.18.18 octadécatétrayne-2.8.10.16 : $((C_2H_5O)_2CH{-}C{\equiv}C{-}(CH_2)_4C{\equiv}C)_2$, $É_{10^{-4}}$ 170°; n_D^{20} 1,4310.

A partir de ce diacétal, nous avons préparé directement la bis-dinitrophénylhydrazone du dialdéhyde correspondant, F 142°.

En présence de nickel Raney, le diacétal absorbe 8 mol d'hydrogène, donnant le composé saturé attendu $(C_2H_5O)_2CH(CH_2)_{16}CH(OC_2H_5)_2$, $É_{10^{-4}}$ vers 200°; n_D^{20} 1,4420; bis-dinitrophénylhydrazone du dialdéhyde correspondant, F 108°.

Ces recherches sont poursuivies.

(*) Séance du 6 mars 1961.

(1) B. W. Howk et J. O. Saur, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 4607.

(2) F. Bohlmann, E. Inhoffen et P. Herbst, *Chem. Ber.*, 90, 1957, p. 1661.

(3) F. R. Taylor et F. M. Strong, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 4263.

(4) L. Piaux et M. H. Durand, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1774.

(5) M. Koulkes et I. Marszak, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 785.

(6) F. E. Deatherage et H. S. Olcott, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 1939, p. 630.

(Centre National de la Recherche Scientifique
Institut National de Recherches de Chimie appliquée.)

CRISTALLOGRAPHIE. — *Détermination de la structure de la* p-*chlorophénylméthylsulfone.* Note (*) de MM. **Claude Rérat** et **Georges Tsoucaris**, transmise par M. Jean Wyart.

La *p*-chlorophénylméthylsulfone appartient au groupe spatial P $\bar{1}$. La maille a pour paramètres : $a = 11,04 \pm 0,02$ Å; $b = 7,04 \pm 0,02$ Å; $c = 5,45 \pm 0,05$ Å; $\alpha = 91^\circ \pm 1^\circ$; $\beta = 95^\circ \pm 1^\circ$; $\gamma = 95^\circ 30' \pm 1^\circ$. Elle contient deux molécules. La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd, à partir des projections suivant les axes $\vec{c}$ et $\vec{b}$. L'affinement des positions atomiques est en préparation.

La détermination de cette structure est intéressante pour plusieurs raisons :

— La distance S → O (1,43 Å) donnée antérieurement par plusieurs auteurs s'est révélée beaucoup trop courte par rapport à la somme des rayons atomiques (1,70 Å); la différence, 0,27 Å, est exceptionnellement importante. A notre connaissance, c'est le plus grand écart observé entre les valeurs théoriques et expérimentales. La détermination précise de la structure des parachloro- et parabromophénylméthylsulfone donnera une nouvelle mesure de cette distance. Nous examinerons alors les diverses raisons qui sont susceptibles d'expliquer cette anomalie.

— L'étude de cette molécule s'inscrit dans un travail d'ensemble [1], dont le but est de préciser les relations entre la configuration moléculaire à l'état solide (connue par l'analyse aux rayons X) et la configuration à l'état liquide (connue principalement par l'étude des moments dipolaires et des spectres infrarouge).

— Les valeurs des distances interatomiques nous donneront des indications sur la conjugaison des électrons π du noyau benzénique avec ceux du groupe sulfonique $—SO_2—$ et de l'atome de chlore.

La maille est triclinique, ses paramètres sont :

$$a = 11,04 \pm 0,02 \text{ Å}; \quad b = 7,04 \pm 0,02 \text{ Å}; \quad c = 5,45 \pm 0,05 \text{ Å};$$
$$\alpha = 91^\circ \pm 1^\circ; \quad \beta = 95^\circ \pm 1^\circ; \quad \gamma = 95^\circ 30' \pm 1^\circ.$$

Elle contient deux molécules et appartient au groupe spatial P $\bar{1}$.

La densité théorique $D_x = 1,51 \pm 0,01$ g/ml est en accord avec la densité expérimentale $D_m = 1,52 \pm 0,01$ g/ml.

La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd. L'interprétation des diagrammes de Patterson, rendue plus facile grâce à l'isomorphisme des dérivés chlorés et bromés, a permis la détermination des coordonnées du soufre et du chlore. Plusieurs calculs de facteurs de structure et de densité électronique des projections suivant les axes $\vec{c}$ et $\vec{b}$ ont conduit à un modèle de structure satisfaisant. L'affinement tridimensionnel par la méthode des moindres carrés est en préparation.

(*) Séance du 6 mars 1961.

(1) En collaboration avec M. Lumbroso (Laboratoire de Chimie générale de la Faculté des Sciences de Paris).

CRISTALLOCHIMIE. — *De la fusion pâteuse et de l'aptitude à vitrifier des oxydes.* Note (*) de M. **Vittorio Garino-Canina**, transmise par M. Jean Wyart.

Les oxydes qui peuvent vitrifier présentent tous le phénomène de la fusion pâteuse (SiO_2, GeO_2, P_2O_5, B_2O_3, ...). Ces deux propriétés doivent donc, probablement, pouvoir être interprétées par la même idée. On constate que les oxydes formateurs de verres, sont caractérisés par des structures ouvertes présentant des valeurs élevées du rapport du volume vide total au volume cationique total et par des cations petits à charge élevée. L'aptitude à vitrifier peut être reliée aux grandes possibilités de désordre du type Frenkel présentée par ces réseaux.

La possibilité de désordre dans un solide dépend du type de structure. Dans un oxyde stœchiométrique nous pouvons nous attendre à des défauts de type Schottky (lacunes) en nombre égal dans le réseau des cations et le réseau des ions oxygène ou à des défauts de type Frenkel (paires lacune-interstitiel) en nombre généralement différent dans les réseaux cationique et anionique.

Il paraît raisonnable d'admettre que la possibilité de désordre de type Frenkel sera d'autant plus grande que les volumes vides sont plus grands et que le volume des ions est plus petit. Si nous considérons que le réseau cristallin n'est pas totalement rigide, ceci étant surtout vrai aux températures élevées, nous pouvons dire que cette possibilité de désordre dépend des rapports V_v/V_c et V_v/V_A entre le volume vide total et les volumes cationiques et anioniques totaux dans un élément de volume donné, par exemple 1 ml ($V_c + V_A + V_v = 1$). Les rapports V_v/V_c, V_v/V_A exprimeront, en quelque sorte, l'idée de « solubilité » des défauts du type envisagé dans une structure donnée.

On peut admettre que, dans beaucoup de cas, le nombre de défauts de type Frenkel dans le système de cations sera plus grand que le nombre analogue affectant le réseau des ions oxygène, les cations ayant des diamètres souvent plus petits que celui de l'ion O^{--} (2,8 Å). Quand nous augmentons la température d'un cristal nous savons que la concentration en défauts de déplacement va en s'accroissant suivant une loi exponentielle $n \sim e^{-(E/2kT)}$, E étant l'énergie de formation d'un défaut de Frenkel, énergie qui sera d'ailleurs différente pour un déplacement de cation ou d'oxygène.

Quand la « solubilité » des défauts ainsi formés est faible ceux-ci tendront à précipiter. Ce processus de « coagulation » tend à diminuer l'énergie de formation d'un défaut isolé et ceci fera augmenter de plus en plus vite le taux d'accroissement du nombre de défauts en fonction de la température, ceux-ci ne restant pas à l'état isolé mais donnant lieu à un nombre de plus en plus grand de « défauts groupés ». Ce facteur seul ne paraît pas suffisant à expliquer la « fusion franche » qu'on observe souvent dans les

oxydes ainsi que dans les autres matériaux, mais il opère sûrement dans le sens d'une transition brusque de l'état solide à l'état liquide.

Dans un réseau caractérisé par une grande « solubilité » des défauts que nous relions à la valeur des rapports V_v/V_c, V_v/V_A, des concentrations élevées en défauts isolés pourront être compatibles avec la structure cristalline qui pourra être caractérisée, aux températures élevées, par un désordre important, donc par des valeurs grandes de l'entropie, ce qui va réduire l'énergie libre du système et opérer donc en faveur de la stabilité. Nous pouvons donc espérer observer dans ces cas un passage continu de l'état solide à l'état liquide, qu'on appelle souvent fusion pâteuse. Ceci serait dû à une augmentation graduelle et continue du nombre de défauts avec la température et aux interactions coulombiennes entre ces défauts (par exemple entre deux cations interstitiels ou entre une lacune et un interstitiel). Ces interactions dépendent évidemment des charges des ions qui constituent la structure considérée et, souvent, principalement des charges des cations. Ces interactions peuvent jouer un rôle important lorsque la concentration en défauts atteint des valeurs élevées.

Nous savons, d'autre part, que certains oxydes, quand ils sont refroidis à partir d'une température supérieure à celle de fusion (température qui est plus ou moins bien définie selon qu'on a une fusion franche ou pâteuse) donnant lieu à ce qu'on appelle un verre. Les oxydes qui forment des verres présentent tous le phénomène de la fusion pâteuse (SiO_2, GeO_2, P_2O_5, B_2O_3, ...) en d'autres termes ils sont caractérisés par des valeurs, élevées de la viscosité un peu au-dessus du point de fusion.

Il est intéressant de calculer la valeur des rapports V_v/V_c, V_v/V_A pour un certain nombre d'oxydes de types différents (*voir* tableau) : le rapport entre le volume vide et le volume cationique varie très fortement d'un oxyde à l'autre.

Z, charge du cation ; R, rayon ionique (Pauling) 10^{-8} cm.

Oxyde.	Li_2O.	Na_2O.	K_2O.	Rb_2O.	BeO.	MgO.	CaO.	SrO.	BaO.	ZnO.
Z	1	1	1	1	2	2	2	2	2	2
R (10^{-8} cm)	0,6	0,95	1,33	1,48	0,31	0,65	0,99	1,13	1,35	0,74
$\frac{V_v}{V_c}$	6,3	3,7	1,9	1,7	17,9	5,3	3	3,2	2,2	6,8

Oxyde.	CdO.	B_2O_3 (*).	Al_2O_3.	Ga_2O_3.	In_2O_3.	SiO_2.	GeO_2.	SnO_2.	PbO_2.	TiO_2.
Z	2	3	3	3	3	4	4	4	4	4
R (10^{-8} cm)	0,97	0,2	0,5	0,62	0,81	0,41	0,53	0,71	0,84	0,68
$\frac{V_v}{V_c}$	4,1	455	7,8	8,2	5,7	69,7	21,9	8,1	6,9	7,9

(*) Pour B_2O_3 le calcul a été fait en utilisant la valeur de la densité de la phase vitreuse.

Oxyde.	ZrO_2.	P_2O_5.	As_2O_5.	Sb_2O_5.	Bi_2O_5.	V_2O_5.	Nb_2O_5.	MoO_3.	WO_2.
Z	4	5	5	5	5	5	5	6	4
R (10^{-8} cm)	0,80	0,34	0,47	0,62	0,74	0,59	0,70	0,62	0,66
$\frac{V_v}{V_c}$	5,7	125,8	40,9	41,8	30,3	18,0	13,5	18,0	4,7

Nous constatons que les oxydes qui sont aptes à former des verres (il s'agit de verres d'oxydes simples) sont caractérisés par des valeurs élevées du rapport V_p/V_c de l'ordre de 10 ou 10^2 (SiO_2, GeO_2, B_2O_3, P_2O_5, ...) et par des cations fortement chargés ($Z \geqq 3$). Les oxydes qui, sûrement, ne vitrifient pas sont caractérisés par des valeurs de ce même rapport de l'ordre de l'unité, en tout cas inférieures à 10. Les oxydes qui sont considérés dans la littérature verrière comme intermédiaires (pouvant faire partie d'un « réseau vitreux » complexe mais vitrifiant difficilement seuls) ont des valeurs V_p/V_c qui se placent entre celles de deux catégories des formateurs et des non-formateurs de verres. Les oxydes qui se décomposent en dessous ou aux environs de leur point de fusion (Sb_2O_5, Bi_2O_5, As_2O_5, PbO_2, ...) doivent évidemment être considérés avec une attention particulière. A titre d'exemple on peut citer l'oxyde d'antimoine qui prend très difficilement l'état vitreux bien que la valeur du rapport V_p/V_c soit plus élevée pour Sb_2O_5 que pour GeO_2, ce dernier oxyde vitrifiant facilement. Ceci est dû au fait que l'oxyde Sb_2O_5 se décompose en dessous de son point de fusion en perdant de l'oxygène et en se transformant en Sb_2O_3 qui a une structure nettement plus compacte caractérisée par une valeur du rapport V_p/V_c inférieure à 10. On pourrait espérer obtenir l'oxyde d'antimoine sous forme vitreuse en le fondant sous pression d'oxygène.

Le rapport V_p/V_c a été introduit pour interpréter le phénomène de la fusion pâteuse; la corrélation entre ce paramètre et l'aptitude d'un oxyde à vitrifier ne doit pas surprendre étant donné que les matériaux qui vitrifient présentent toujours une grande viscosité un peu au-dessus du point de fusion. L'idée qui permet d'interpréter la formation des verres doit être contenue dans celle par laquelle on interprète la fusion pâteuse ou bien pouvoir en découler.

Nous nous proposons d'exposer dans une prochaine Note quelques idées un peu plus détaillées concernant la formation des verres d'oxydes simples.

(*) Séance du 6 mars 1961.

GÉOLOGIE. — *Présence dans le Val Grana, de Dasycladacées austro-alpines d'âge Anisien terminal-Ladinien, dans des dolomies à faciès « villanovien ».* Note (*) de M. **André Michard**, présentée par M. Pierre Pruvost.

En plusieurs lieux du massif calcaro-dolomitique Maira-Grana (1), S. Franchi signala des « Gyroporelles à grandes stèles, rappelant celles de Villanova-Mondovi », associées à des « *Chemnitzia* », etc. Connaissant aujourd'hui, après les travaux de J. Pia (2), toute la valeur paléontologique des Dasycladacées, il s'imposait de reprendre minutieusement l'étude des niveaux à Algues de ce massif. Nous apportons ici les premiers résultats concernant un gisement du Val Grana, région où la recristallisation est la plus faible. Elle est, malheureusement, déjà plus forte qu'au célèbre gisement de Villanova, situé à 35 km à l'Est-Sud-Est.

Localisation : Rochers et murettes descendant à l'Est des Case Solano, dans le Valle di Cavoira (3), non loin d'un gisement signalé par Franchi.

Roche encaissante : Dolomies épigénétiques plus ou moins fétides, grises à noires mouchetées de blanc; les faciès graveleux à débris d'Algues, de Lamellibranches, de Gastéropodes ravinent souvent des faciès fins varvés; faciès pisolitiques associés [probablement les « *Evinosponges* » des auteurs ? (4)]. Des faciès identiques se retrouvent à Villanova.

1. Gastéropodes : Étudiés après dégagement à l'acide acétique dilué (1). Les déterminations spécifiques ne peuvent pas être faites avec certitude vu le mauvais état de conservation des fossiles, généralement réduits à un moule interne de dolomie grenue blanche et dont l'ouverture n'est plus visible. Les tests, eux-mêmes épigénisés en dolomite, sont parfois observables : ils sont minces, ce qui correspond bien au type général du biotope : un herbier avec gastéropodes brouteurs d'algues. A côté de plusieurs types indéterminables, nous citerons :

a. Undularia (*Toxoconcha*) cf. *uniformis* Stopp. sp. (5) *in* Kittl (6). Gastéropode turriculé, angle apical 28°, dimensions maximales 3 × 1 cm. Sa détermination spécifique, très incertaine sur nos échantillons [ainsi que sur celui de Villanova figuré par S. Conti (4)] semble de toutes manières superflue vu les confusions qui semblent régner dans ce groupe des « *Chemnitzia* » de Stoppani [*voir* aussi les espèces *telescopia* Böhm, *jaculum* Stopp. *ontragnana* Kittl (6)].

b. Omphaloptycha cf. *pachygaster* Kittl (*loc. cit.*, p. 127, *pl.* XIV, *fig.* 8-9). Un exemplaire incomplet, d'environ 3 × 1,6 cm.

c. Cf. *Loxonema Kokeni* Kittl (7) ou cf. *Trypanostylus Konincki* Mstr. *in* Kittl (6) : gastéropodes turriculés, très voisins, à faible angle apical (18°) et spires nombreuses. Un exemplaire de 2 × 0,5 cm, incomplet.

Ces espèces sont citées de tout le Ladinien austro-alpin, à la Marmolata (7), Esino (6), parfois à Saint-Cassian (6) ainsi qu'à Villanova-Mondovi

pour *Undularia* cf. *uniformis* ([4]). Mais aucun de ces genres n'est stratigraphiquement et paléogéographiquement très localisé.

2. Foraminifères : En lame mince, on observe souvent la silhouette pigmentée de quelques Foraminifères épigénisés en dolomite. M. Cuvillier, qui a eu l'obligeance d'examiner notre matériel, estime impossible de les déterminer. Je les citerai donc seulement comme Arénacés unisériés (cf. *Rheophacidæ* ?) et pelotonnés (cf. *Endothyrinæ* ?).

3. Dasycladacées : On peut les étudier en lames épaisses; les manchons sont épigénisés en dolomite blanche; cette épigénie est le plus souvent complète, mais on peut trouver des faciès où les pores restent çà et là visibles. M. Lemoine a bien voulu participer à l'étude de notre matériel. Mais au total, les difficultés d'observations sont suffisantes pour que nos déterminations soient paléontologiquement provisoires :

a. Formes annelées fines ([8]) : D = 1 à 1,8; d = 0,6 à 1; h = 0,5 à 1,5 mm. Pores : vésiculifères groupés par quatre (caractères visibles seulement sur différentes sections).

Détermination probable : *Diplopora* cf. *philosophi* Pia 1920 [bibl. *in* ([2])].

Age : sommet de l'Anisien selon Pia ([2]).

Localisation : Alpes orientales ([2]). Signalé aussi par A. Baretti ([9]) à Villanova-Mondovi, en particulier sous une variété « *gracilis* » très comparable aux nôtres.

b. Formes annelées larges : D = 2,5 à 4; d = 2 à 3; h = 1 à 2 mm. Sans doute davantage encore dans certaines parties (terminales selon Pia) des manchons. Pores : en massues plus ou moins largement ouvertes extérieurement : groupés par quatre (deux en coupe).

Détermination probable : *Diplopora annulata* var. *debilis* Pia 1920 [bibl. *in* ([2])].

Age : Ladinien selon Pia ([2]).

Localisation : Alpes orientales du centre ([2]). Abondant aussi à Villanova selon A. Baretti ([9]). Douteux dans les Médianes et absent dans le Briançonnais s. str.

c. Formes douteuses : cf. *Griphoporella* Pia 1920 ([2]) : large, à calcification très faible et pores béants à l'extérieur. Peut-être dérivée de la précédente ? cf. *Oligoporella* : petites formes annelées extérieurement.

En conclusion, cette association faunistique et floristique s'identifie aisément à certains niveaux des dolomies de Villanova. Des études paléontologiques nouvelles menées tant à Villanova que dans le Val Grana permettront de préciser ressemblances et différences. (Dans le Val Grana, l'absence des Teutloporelles dans l'unique niveau étudié ne signifie sans doute pas son absence dans toute la série à Algues.) On doit d'ores et déjà retenir deux idées :

1° les dolomies des Case Solano, qu'on peut suivre d'un bout à l'autre du massif Maira-Grana, sont d'âge Anisien terminal-Ladinien (au moins en partie);

2° elles appartiennent paléobiologiquement à la province austro-alpine, et non briançonnaise. Elles partagent donc cette appartenance avec les dolomies à *Myophoria inæquicostata* de Pradleves que nous étudiions ici même dernièrement (1); il nous faudra maintenant préciser les rapports entre ces deux formations.

(*) Séance du 13 mars 1961.

(1) *Voir* sur le même sujet : MICHARD, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1634, *cum. biblio.*

(2) *Mitteil. d. Alpenland. geol. Vereines in Wien*, 33, 1940, p. 11-34, *cum. biblio.*

(3) *F. topo.* 1/25 000e *Bernezzo.*

(4) En dernier lieu S. CONTI, *Atti Acc. Naz. Lincei*, Mém. sér. VII, 3, fasc. 3, 1951.

(5) *Pétrif. d'Esino*, 1858, p. 32, *pl.* VII, *fig.* 23.

(6) *Annal. K. K. natur. Hofmus. Wien*, 14, 1899, p. 168-170, *pl.* XII, p. 95, *pl.* XI.

(7) *Jahrb. K. K. geol. Reichs*, 44, 1894, p. 152, *pl.* VI, *fig.* 5-6.

(8) D, diamètre externe; *d*, diamètre interne; *h*, hauteur des anneaux.

(9) *Atti Soc. It. Sc. Nat.*, 1919, p. 216-236.

(Laboratoire de Géologie de l'École Normale Supérieure.)

MÉTALLOGÉNIE. — *Description, âge et métallogénie du gisement de fer de Milhas (Haute-Garonne).* Note (*) de MM. **Jean Thiébaut** et **Maurice Weppe**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La mine de fer de Milhas est située dans les Pyrénées centrales, au cœur du massif de Milhas, à une quinzaine de kilomètres au Sud-Est de Saint-Gaudens. Ce massif est constitué par des formations essentiellement cristallophylliennes (1). Une grande faille de direction Nord 45° Ouest le divise en deux parties. Cette faille est bordée au Nord-Est par un étroit synclinal de marnes gypseuses et cargneules du Keûper et de calcaires dolomitiques du Lias inférieur. Une société minière exploite, au lieu-dit Mourère Rouge, des amas d'oligiste localisés dans le remplissage bréchique de la faille, qui atteint là une vingtaine de mètres de puissance.

La brèche est composée d'éléments de roches encaissantes de taille variable pouvant atteindre 10 cm, le plus souvent fortement modifiés, recristallisés et reliés par un ciment néoformé. On distingue parmi ces éléments : des dolomies triasiques et liasiques, des roches cristallophylliennes à feldspaths altérés et à biotite chloritisée, des roches vertes constituées généralement par du chrysotile, de la chlorite et du quartz. Il a été possible de reconnaître sans équivoque dans des échantillons moins altérés une ophite typique.

Une évolution minéralogique très importante marque le broyage de ces roches. Elle peut être divisée en quatre stades :

1. En premier lieu, à l'intérieur des schistes cristallins, l'association *quartz-albite-chlorite* se substitue plus ou moins complètement aux minéraux originaux, en cristaux enchevêtrés de 0,01 à 0,50 mm. Dans les calcaires dolomitiques, les constituants de cette association se logent dans de petites cassures.

2. Dans des fissures d'ordre millimétrique, postérieures aux précédentes, on observe la même association, mais l'albite est moins abondante et des cristaux d'ankérite apparaissent. A ce stade se rattache une dissémination quasi générale de petits cristaux de pyrite inférieurs à 2 mm se formant indistinctement dans les éléments de la brèche et dans les filonnets de remplissage des fissures.

3. A un stade suivant de fracturation, apparaissent de nouveaux filonnets. Ils contiennent des grains de pyrite broyés et cimentés par des lamelles d'oligiste atteignant le millimètre, dans une gangue d'ankérite.

4. Enfin, localisé cette fois à l'éponte Ouest, un dernier stade de fracturation a permis la mise en place de filons de plusieurs centimètres de puissance et d'amas de plusieurs mètres de large, constitués par de l'ankérite

en gros rhomboèdres et de l'oligiste en écailles de quelques centimètres. Les rares cristaux de pyrite appartenant à ce stade, entièrement broyés, sont antérieurs aux deux autres minéraux.

On peut conclure de ces observations que la paragenèse quartz-albite-chlorite-pyrite-ankérite-oligiste est d'âge postliasique puisqu'elle cimente une brèche dont certains éléments sont constitués par du calcaire liasique.

Dans l'étude du gîte de fer de Lastric ([2]) dont les caractères sont extrêmement voisins de ceux du gîte de Milhas, nous avons pu situer l'âge de formation du minerai dans des limites comprisees entre les mouvements hercyniens et le Cénomanien. Le gisement de Milhas étant postliasique, *il paraît donc logique de rattacher la minéralisation de ces gîtes à la phase tectonique antécénomanienne.*

La présence dans le gîte de Milhas de l'association quartz-albite-chlorite éclaire sa métallogénie. Dans une récente étude pétrographique ([1]) du massif de Milhas, l'existence de ces trois minéraux caractéristiques des formations épizonales, dans des roches gneissiques proches de la grande faille, a été interprétée comme un rétromorphisme. D'autre part dans une étude métallogénique de gisements de wolframite ([3]), les modifications des roches encaissantes (tourmalinisation, greisenisation, biotitisation, kaolinisation, albitisation) avaient été également interprétées comme un rétromorphisme.

Il est intéressant de souligner que deux raisonnements d'ordres différents aboutissent à une conclusion identique. *Cette convergence tendrait à faire attribuer à un même mécanisme le phénomène pétrographique de la rétromorphose, d'une part, et le phénomène métallogénique de la formation du gîte, de l'autre.*

(*) Séance du 13 mars 1961.

([1]) J. THIÉBAUT, *Bull. Soc. Histoire naturelle Toulouse*, 95, 1960, p. 321-338.

([2]) J. THIÉBAUT et M. WEPPE, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4397.

([3]) M. WEPPE, *Géol. Appl. et Prosp. minière*, 3, 1950, 207 pages.

(Faculté des Sciences de Besançon et École des Mines de Nancy.)

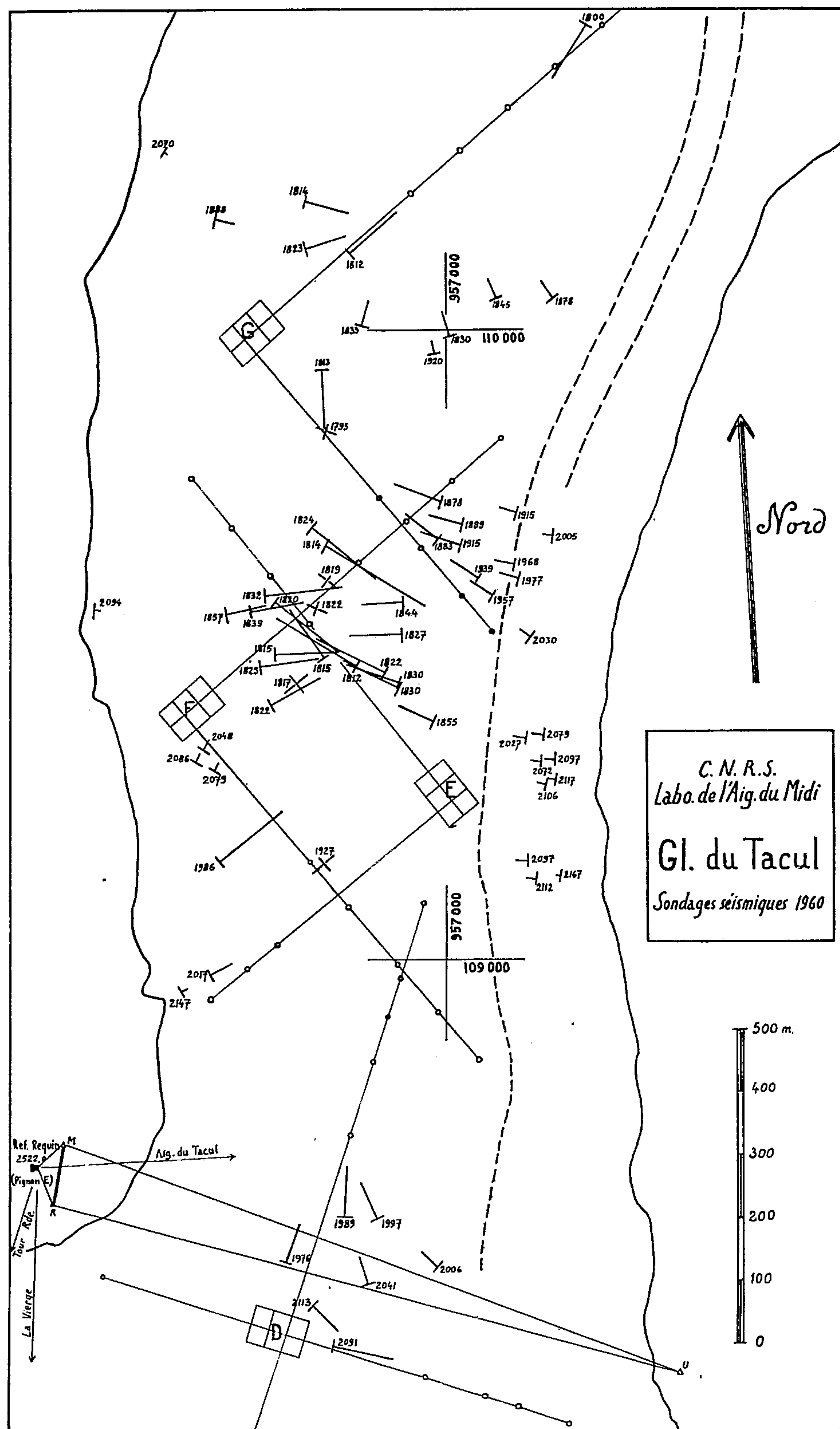
GLACIOLOGIE. — *Épaisseur du glacier du Tacul (massif du Mont-Blanc).* Note (*) de M. **Michel Vallon**, transmise par M. Léon Moret.

Le lit rocheux a un profil transversal en U, un profil longitudinal en deux paliers, dont l'un au moins est fortement surcreusé. Dans l'axe du glacier, l'épaisseur dépasse un peu 400 m.

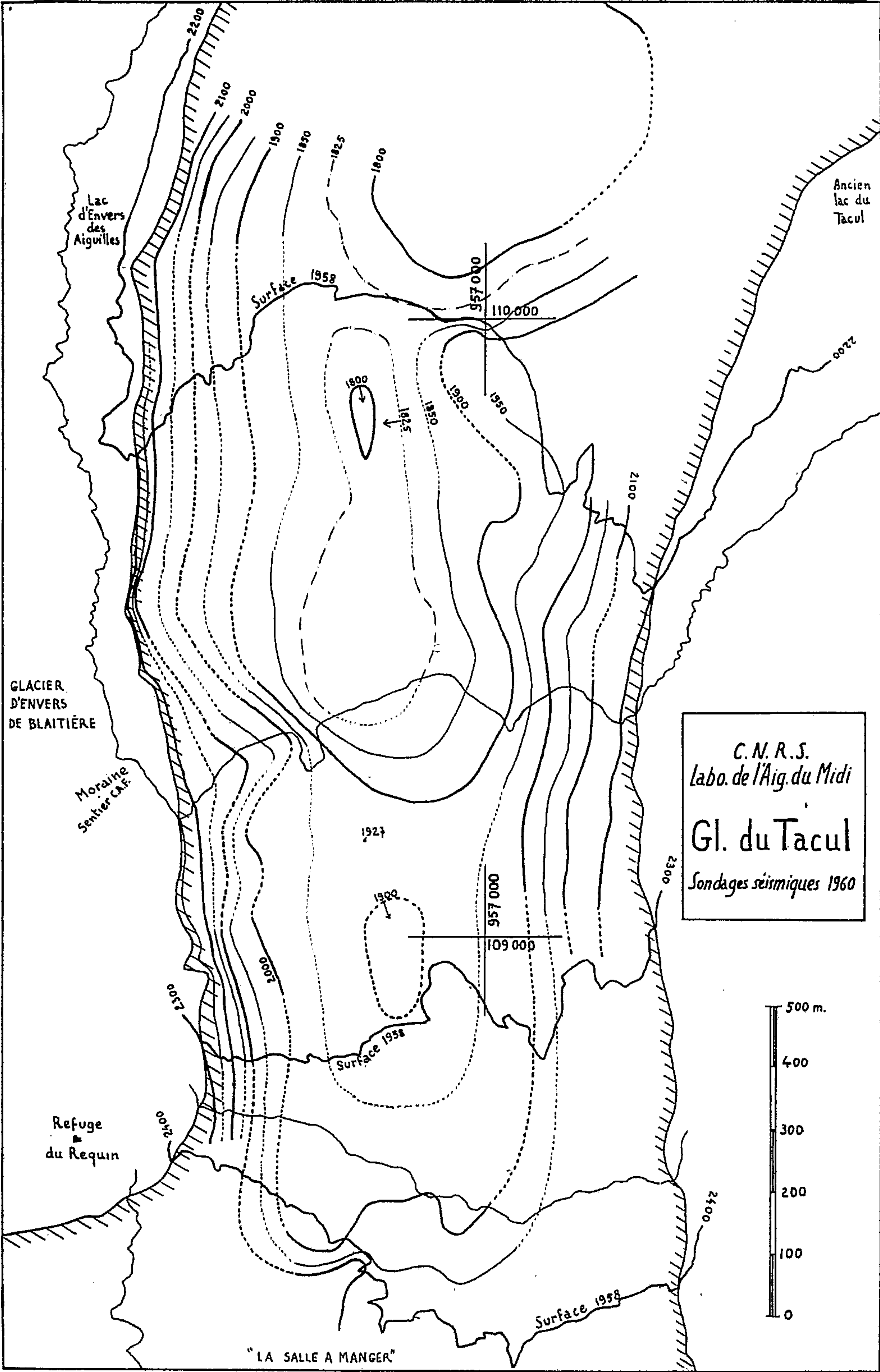
Début septembre 1960, le Laboratoire de l'Aiguille du Midi du C. N. R. S. a procédé à des sondages séismiques réflexion sur le glacier du Tacul. Tirs et enregistrements ont été exécutés par la Compagnie Générale de Géophysique. La topographie, entrant dans le cadre d'une étude plus vaste, a été exécutée par MM. Lliboutry, Vallon, Vivet et autres.

Nous avons dépouillé les enregistrements en utilisant une méthode originale, mi-analytique, mi-graphique, imaginée par le Professeur Lliboutry et dont il sera rendu compte par ailleurs. Nous donnons : dans une figure, les éléments ayant servi à la reconstitution du « bed-rock » (emplacement des géophones et des points de tir, quadrilatère de base de la topographie, miroirs trouvés); dans une autre, les courbes de niveau de ce « bed-rock ». On notera en particulier l'existence, cachés sous environ 400 m de glace, de deux verrous entre lesquels se situe un important surcreusement.

(*) Séance du 13 mars 1961.



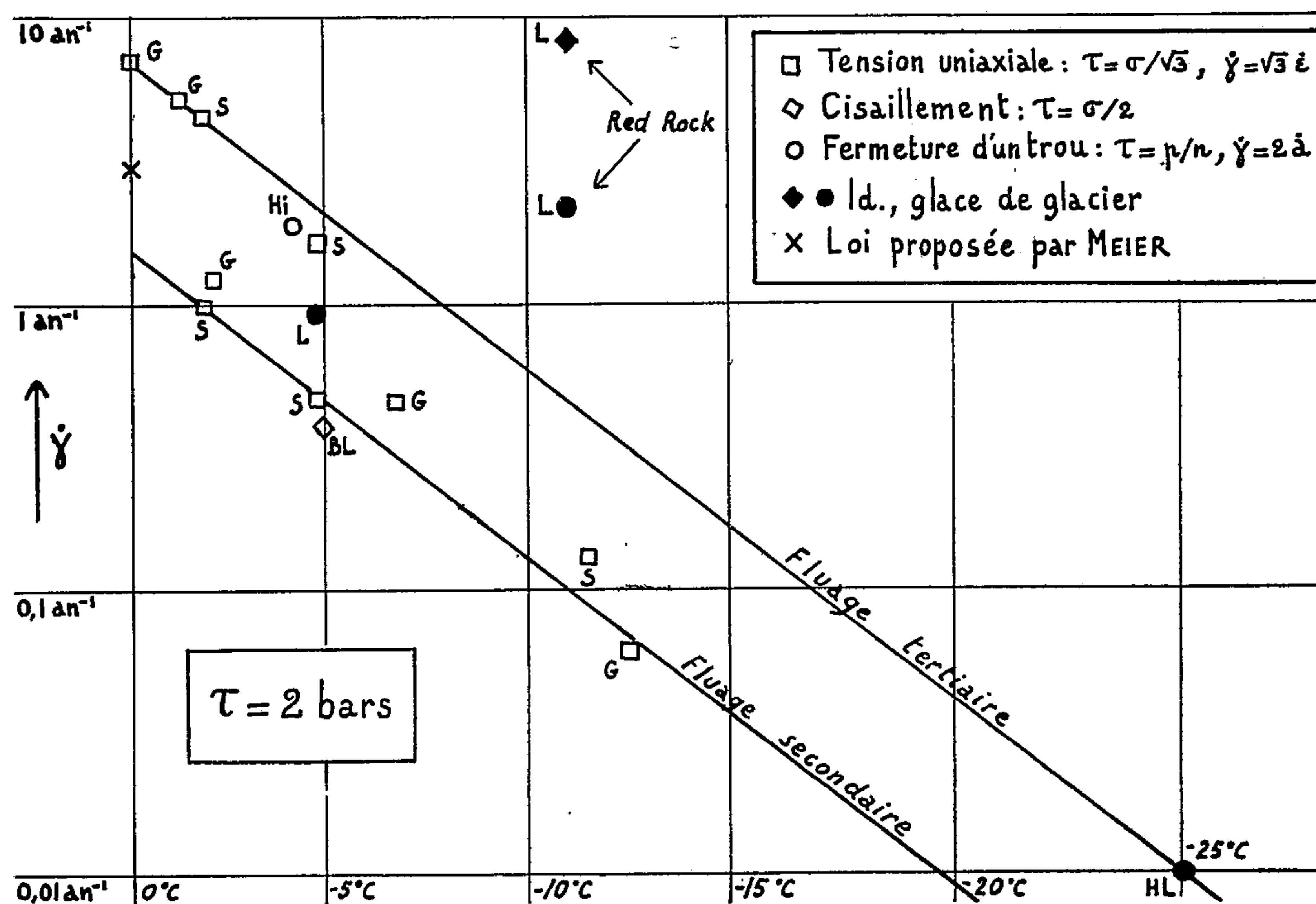
C. N. R. S.
Labo. de l'Aig. du Midi
Gl. du Tacul
Sondages séismiques 1960
Nord
957 000
110 000
109 000
500 m.
400
300
200
100
0
Ref. Requin
Aig. du Tacul
Tour Rde.
La Vierge
G
F
E
D


C.N.R.S.
labo. de l'Aig. du Midi
Gl. du Tacul
Sondages séismiques 1960
Lac d'Envers des Aiguilles
Ancien lac du Tacul
GLACIER D'ENVERS DE BLAITIÈRE
Moraine Sentier C.A.F.
Refuge du Requin
"LA SALLE A MANGER"
Surface 1958
957 000
110 000
109 000
500 m.
400
300
200
100
0

GLACIOLOGIE. — *Température des couches inférieures et vitesse d'un Inlandsis.* Note (*) de M. **Louis Lliboutry**, transmise par M. Léon Moret.

On discute l'influence de la température sur la vitesse de fluage de la glace. En tenant compte de la chaleur de déformation on établit des formules très simples pour les températures basales, la vitesse et le profil d'équilibre d'un Inlandsis.

Nous avons porté les vitesses de cisaillement effectives de la glace $\dot{\gamma}$, trouvées par différents auteurs et ramenées à une tension de cisaillement effective τ de 2 bars, en fonction de la température θ par rapport au point de fusion. Les valeurs sont très cohérentes, si l'on distingue soigneusement le fluage permanent avant et après recristallisation paracinématique [1]. Seules sont aberrantes les mesures de Landauer dans le tunnel de Red Rock creusé tout contre le lit de l'Inlandsis [2]. La figure montre que les deux fluages croissent avec la température comme $e^{-(F/RT)}$ avec F = 35,4 kcal/mole. Soit sensiblement comme $e^{k\theta}$, avec $k = 0{,}25$.



Le gradient géothermique G dans la glace immobile étant d'environ 1° C/44 m, il s'ensuit que pratiquement seuls les 200 premiers mètres d'un Inlandsis sont susceptibles de se déformer. Mais la déformation dégage une chaleur rapidement supérieure au flux terrestre. En négligeant

le froid apporté par convection (ce qui se justifie dans la couche basale), on a (les indices o désignant les valeurs tout contre le bedrock) :

$$K\frac{d^2\theta}{dz^2} = -\frac{\tau\dot{\gamma}}{2J}e^{-k(\theta_0-\theta)}.$$

Dans la couche inférieure, τ peut être considéré comme constant, mais non $\dot{\gamma}$. En posant : $\Gamma = \sqrt{\dot{\gamma}_0\tau/k\,JK}$ et $G/\Gamma = u_0$ la solution de cette équation est

$$z\sqrt{G^2+\Gamma^2} = (\theta_0-\theta) + \frac{2}{k}\operatorname{Log}\left(\frac{\sqrt{1+u_0^2}+\sqrt{1+u_0^2-\exp[-k(\theta_0-\theta)]}}{\sqrt{1+u_0^2}+u_0}\right).$$

C'est $\sqrt{G^2+\Gamma^2}$ qui doit remplacer G dans les calculs de Robin [3] ou de Bogoslovsky [4].

Dans les couches basses, et hors de la région centrale u_0 et $k(\theta_0-\theta)$ sont petits (u_0 s'annule si la base est au point de fusion). Cette expression devient sensiblement

$$k(\theta_0-\theta) = \left(\frac{k\Gamma z}{2}\right)^2,$$

$$\dot{\gamma} = \frac{du}{dz}\dot{\gamma}_0 e^{-\left(\frac{k\Gamma z}{2}\right)^2}.$$

A quelques centaines de mètres du lit la vitesse devient constante et égale à

$$u = \dot{\gamma}_0\frac{\sqrt{\pi}}{k\Gamma} = \sqrt{\frac{\pi JK\dot{\gamma}_0}{k\tau}},$$

Numériquement, si τ est en bars, $\dot{\gamma}_0$ en radians par an :

$$JK = 700\ \text{bar.m}^2/\text{an.deg}, \qquad u = 94\sqrt{\frac{\dot{\gamma}_0}{\tau}}\quad (\text{m/an}).$$

On sait que, sauf dans la région centrale des Inlandsis, τ reste voisin de 0,8 bar, aussi bien au Groenland (profil Expolaires) que dans l'Antarctique (profil Mirny-Pionerskaya). A l'intérieur du continent, l'augmentation de θ_0 en allant vers la côte fait croître $\dot{\gamma}_0$, même si τ est constant. Plus près de la côte, la base de l'Inlandsis est au point de fusion, et donc u devient *grosso modo* constant. Cela est lié à une divergence des vitesses, les profils ayant été tracés entre les bassins de drainage des glaciers émissaires.

Les mesures de Meier [5] au Saskatchewan Glacier, de Glen en laboratoire, de l'équipe anglaise au glacier d'Aletsch, et les nôtres sur la Vallée Blanche donnent, à 10 % près, pour la glace tempérée et $0,5 < \tau < 1,3$ bar :

$$\dot{\gamma} = 0,164\,\tau^3 \quad \text{ce qui entraîne :} \quad u = 38\tau.$$

Le profil d'équilibre d'un Inlandsis, si le sol était plan et horizontal,

la précipitation nette P (en mètres de glace) constante et la *base partout au point de fusion*, serait

$$\left(\frac{x}{L}\right)^2 + \left(\frac{h}{H}\right)^3 = 1, \qquad \text{avec} \quad P \doteq 2{,}23\,\frac{H^3}{L^2},$$

Pour le Groenland il faudrait dans ces conditions P = 0,33 pour qu'il soit en équilibre (et non 0,49, valeur moyenne de ces dernières années). Mais il se peut que, à la fois, la base n'atteigne pas la fusion et la glace basale du Groenland soit plus plastique.

(*) Séance du 13 mars 1961.

(1) S. Steinemann, *Beitr. Geologie der Schweiz*, n° 10, 1958, 72 pages.

(2) J. K. Landauer, *S. I. P. R. E. Res. Rep.*, 33, 1957, 6 pages.

(3) J. de Q. Robin, *J. Glac.*, 1955, 2, p. 523.

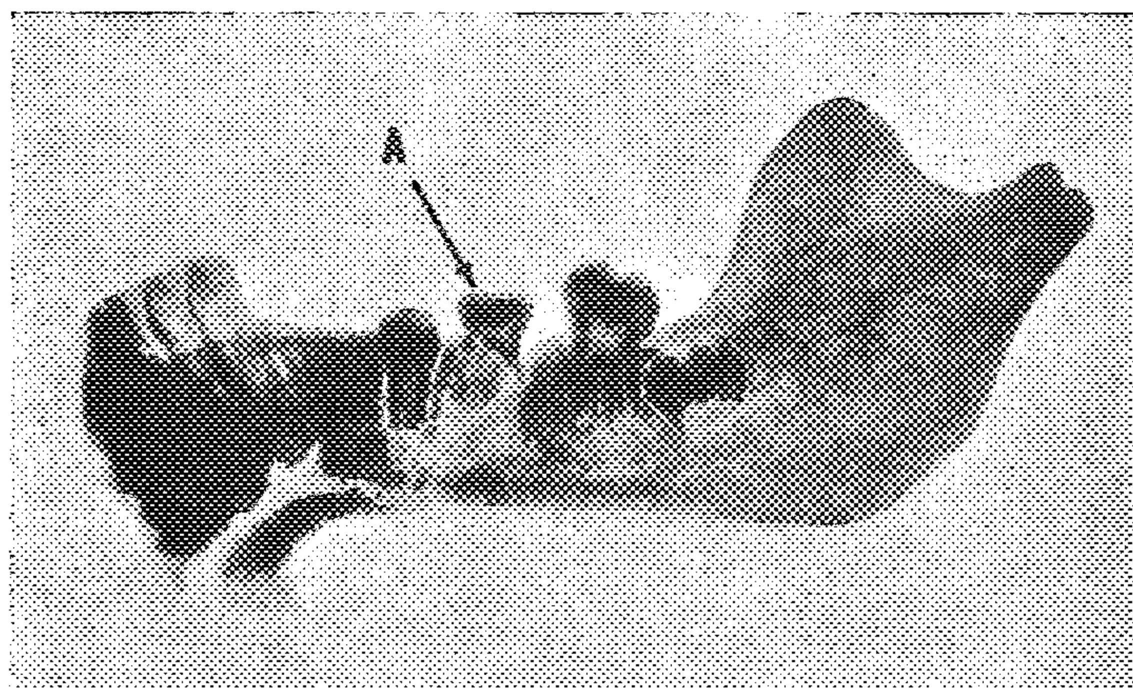
(4) V. N. Bogoslovsky, *Symp. Cham. A. I. H. S.*, 1958, p. 287 et *Sovietskaya Antarktitcheskaya Expeditsya*, n° 10, p. 309.

(5) M. F. Meier, *Geol. Survey Prof. Paper* 351, 1959, 70 pages.

PALÉONTOLOGIE HUMAINE. — *Remarques sur certains aspects de la mandibule de l'enfant d'Ehringsdorf.* Note (*) de M. PIERRE LEGOUX, présentée par M. Jean Piveteau.

Cette mandibule découverte en 1916 à Ehringsdorf, près de Weimar, a été reconstituée et décrite par Hans Virchow en 1920 ([1]). Elle est l'exemple classique de l'ordre d'éruption M 2-P 2 chez les Hominidés fossiles. La similitude de cette succession avec celle que présentent les primates et les anthropoïdes en fait une référence de choix pour marquer la transition vers l'ordre P 2-M 2 des hommes actuels.

L'état de la pièce et les conclusions qui en découlent ne semblent pas avoir été mis en doute jusqu'en 1957. A cette date, K. Koski et S. M. Garn ([2]) attirèrent l'attention sur le fait que la molaire temporaire qu'elle présentait à l'origine (*fig.* 1), avait été remplacée par une molaire permanente



(*Cliché Hurault.*)

[Reproduit d'après K. Koski et S. M. Garn ([2]).]

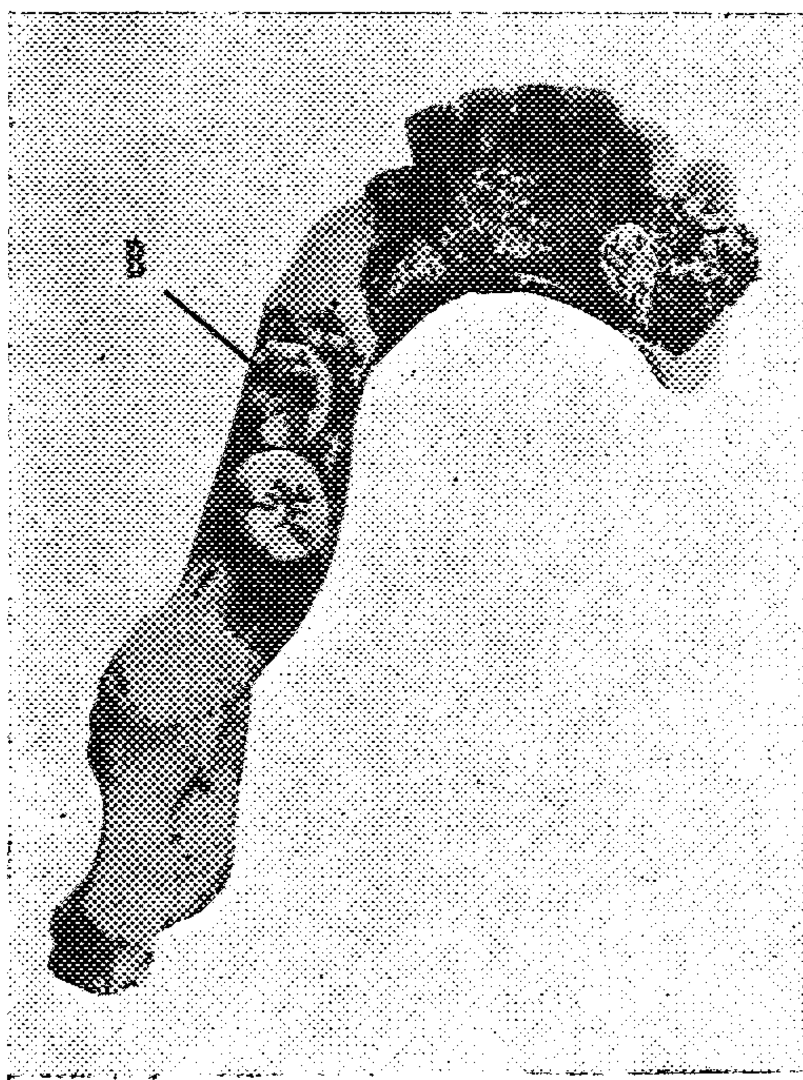
Fig. 1. — Radiographie de la mandibule dans l'état où elle a été transmise à Virchow avant qu'il la reconstitue et telle qu'elle est publiée dans son étude de 1920.
Il faut noter la présence d'une *m* 2 (signalée par la flèche A) entre une P 2 et une molaire permanente, ce qui ne correspond à aucun ordre d'évolution connu.
Par ailleurs des traits de fractures diverses sont décelables : dans la région antérieure basilaire, après la I 2, de chaque côté de la P 2, ainsi que de la *m* 2.
Il est flagrant que la portion osseuse portant la dent temporaire est étrangère aux autres parties de la mandibule.

trouvée dans le voisinage durant la fouille (*fig.* 2). Or, l'examen des deux clichés apporte d'autres constatations beaucoup plus importantes.

On peut estimer que la pièce, dans son état actuel, est le résultat d'un montage délibéré et non la reconstitution d'un état naturel. Il faut constater en effet que :

1° Il n'est pas certain que la P 2 en désinclusion, à gauche, appartienne à la mandibule. Le trait de fracture situé après la I 2 et la matière de

jonction qui s'étend ensuite indiquent nettement une reconstitution. Or si l'on reporte les dimensions (quelle que soit l'échelle de la reproduction) des P 1 et C de droite, à l'emplacement où elles manquent à gauche, il subsiste un diastème important entre elles et la P 2. Cela est d'autant plus étonnant que la régularité topographique autant qu'évolutive de l'arc antérieur ne laisse pas supposer une telle éventualité. En admettant même un retard d'évolution, à gauche, puisque la canine permanente est présente à droite, il ne peut jouer qu'en faveur de la présence de la canine temporaire. Or le diamètre mésio-distal de cette



(*Cliché Hurault.*)

[Reproduit d'après K. Koski et S. M. Garn (2).]

Fig. 2. — Photographie de la mandibule telle qu'elle est reconstituée par Virchow. La m 2 qui était présente sur la radiographie est ici remplacée par une molaire permanente dont le plus grand diamètre mésio-distal comble les espaces entre la P 2 et la M 2 supposée (flèche B). En arrière de cette dernière il est possible de distinguer une autre molaire incluse.

Il faut noter en outre la solution de continuité linguale qui existe en avant de la P 2. Elle est comblée par de la matière de jonction dont la justification est à prouver. Les traits de fracture derrière I 2 et à l'aplomb de la cuspide disto-linguale de la molaire rapportée se distinguent nettement.

dent est plus étroit que celui de la permanente. La largeur de l'espace signalé en serait augmentée et une telle disposition devient encore plus invraisemblable. De plus, on peut constater que la P 2 se trouve en position linguale par rapport à la courbe antérieure, ce qui est encore pour le moins surprenant.

2° La radiographie montre l'existence d'une m 2 placée sur une portion osseuse séparée du reste de la mandibule par deux traits de fracture,

après une P 2. Cet ordre n'existe pas dans la nature. Les prémolaires permanentes remplacent les molaires temporaires mais ne peuvent être placées *avant* elles sur l'arcade.

3° Le remplacement de cette m 2 par une molaire permanente sur la partie osseuse sous-jacente qui a été laissée en place est totalement injustifiée. Les espaces visibles sur la radiographie entre P 2-m 2-M 2 ont disparu sur la photographie du fait que la dent permanente de remplacement a un plus grand diamètre mésiodistal que la molaire temporaire enlevée. Cette substitution ne peut avoir eu pour but que rendre plausible un ordre M 2-P 2 que cette mandibule ne présentait pas.

4° Un autre trait de fracture, précédé d'un espace, situé en avant de la M 2 supposée prouve que cette portion postérieure ne peut correspondre à la partie portant la m 2, ni à la région où se trouve la P 2, car cet espace ne trouve aucune justification.

Il faut noter enfin que l'ensemble de la mandibule présente une longueur étonnante pour un enfant, puisqu'elle est sensiblement la même que celle des mandibules adultes de Mauer et de l'*Atlanthropus mauritanicus*. Il ne peut cependant pas s'agir d'une espèce géante car les dents sont d'une taille courante.

Cette mandibule est donc arbitrairement constituée de fragments étrangers les uns aux autres. Les divers stades d'évolution dentaire qu'elle présente ne concordent d'ailleurs pas entre eux. Il ne peut donc plus être question de s'y référer pour prouver l'ordre de succession M 2-P 2 chez les Hominidés puisque cet assemblage semble être un faux, qui ne peut être invoqué pour prouver un ordre d'évolution en contradiction avec des aspects biologiques évidents.

(*) Séance du 6 mars 1961.

(1) H. VIRCHOW, *Die Menschlichen Skeletreste aus dem Kampf'schen Bruch in Travertin von Ehringsdorf bei Weimar*, Gustav Fischer, Iena, 1920.

(2) K. KOSKI et S. M. GARN, *Amer. J. Phys. Anthrop.*, nouv. série, 15, n° 4, 1957, p. 469 et 488.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action de diverses doses de cuivre sur la respiration du début de croissance de la plantule de laitue « Trocadéro à graines noires »*. Note de Mlle **Jeanne Berducou** et Mme **Jenny Phipps**, présentée par M. Raoul Combes.

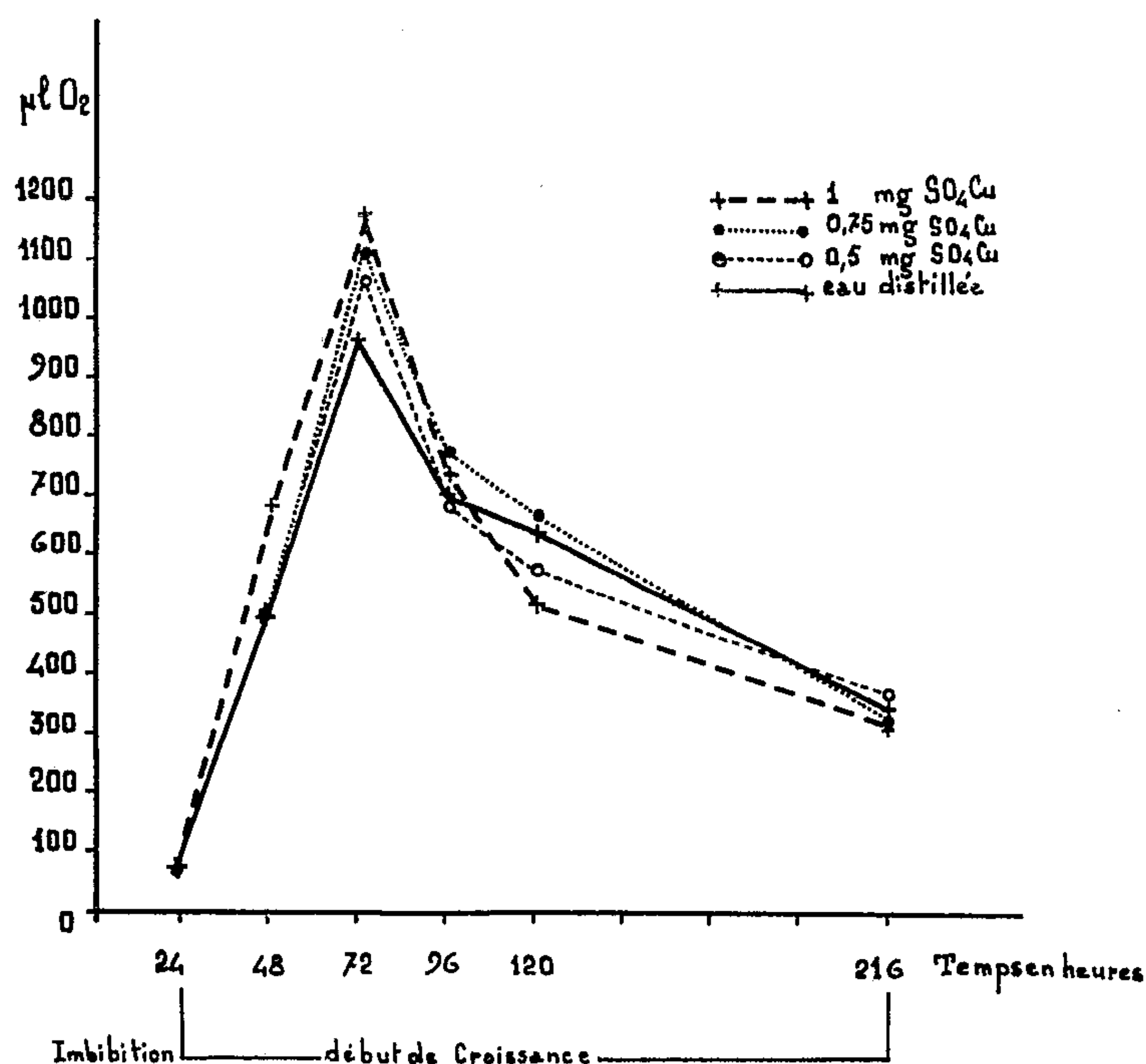
Des doses de 0,5 à 1 mg de $CuSO_4$ par litre activent la respiration du début de croissance de la plantule de laitue « Trocadéro à graines noires ». Les mesures d'activité de quelques enzymes cupriques ne permettent pas d'établir une corrélation entre ces enzymes et l'intensité respiratoire constatée.

L'un de nous ayant démontré l'action positive du sulfate de cuivre sur la croissance d'un microorganisme (1), il était intéressant d'étudier le comportement de ce métal vis-à-vis d'une plante supérieure. Nous avons choisi comme matériel d'expérience des graines sélectionnées de laitue « Trocadéro à graines noires ». Des essais préliminaires effectués dans les conditions suivantes : trempage des graines durant 24 h dans les différentes solutions; germination dans des boîtes de Pétri sur papier filtre imbibé avec l'eau contenant les diverses doses de cuivre mises dans une étuve vitrée à la température de 24° C; degré hygrométrique 75 %, ont mis en évidence que les doses de 0,50, 0,75 et 1 mg de $Cu\,SO_4$ pur du commerce par litre d'eau bidistillée activent le début de croissance de la plantule. Des doses plus élevées de 2, 5 et 10 mg/l conduisent progressivement à des phénomènes de toxité (2). L'activation est particulièrement nette lorsque les graines ont germé et commencé à croître en présence de 1 mg $Cu\,SO_4$ par litre. L'étude de l'incidence de ce fait sur la respiration fait l'objet de la présente Note. Cette fonction a été étudiée sur les phases de la germination *sensu stricto* (terme utilisé par Evenari dans ses recherches sur les graines de laitue variété « Grand Rapids ») (3). Nos mesures respiratoires commencent dès l'apparition de la radicule et sont poursuivies durant 9 jours, elles intéressent donc le début de la croissance. La technique opératoire est la suivante : dans la fiole de Warburg nous disposons 15 semences de laitue d'aspect identique, ayant germé dans les conditions précitées, plus 2 ml d'eau bidistillée ou 2 ml des diverses solutions de $Cu\,SO_4$. Dans la cupule centrale du dispositif on met de la potasse à 20 % destinée à absorber le CO_2 dégagé par les plantes. Certaines fioles témoins ne contiennent pas de potasse. Chaque traitement comporte quatre répétitions; la durée des mesures est de 120 mn par expérience. Les résultats manométriques du QO_2 μ 1/100 mg de graines sont rassemblés dans la figure.

Ils font ressortir que la respiration des plantules augmente et présente un maximum d'intensité au bout des 72 h suivant le début du trempage, elle diminue ensuite. Les doses de 0,50 et 0,75 mg par litre de sulfate de cuivre augmentent également la respiration, mais ce fait est surtout marqué lorsque les graines ont été en contact durant la germination et le début de

croissance avec une solution contenant 1 mg par litre de sulfate de cuivre. Nous constatons aussi que lorsque l'intensité respiratoire diminue cette dose de sel de cuivre entraîne une inhibition de la respiration par rapport à celle des témoins. Ce phénomène n'a pas de répercussion ultérieure sur la vigueur des plantules.

L'augmentation de la respiration est-elle en rapport avec une activité accrue de certaines oxydases cupriques? Les recherches entreprises dans cette voie ne nous paraissent pas concluantes pour l'instant.



Influence de différentes doses de $CuSO_4$ sur la respiration des graines de laitue « Trocadéro » en $QO_2\mu$ 1/100 mg graines.

Nous avons prélevé des plantules 72 h après le début de trempage et après séchage à froid dans le vide du chlorure de calcium nous avons déterminé les activités enzymatiques, par la méthode manométrique, sur 20 mg de matériel sec et broyé, dans les conditions expérimentales analogues à celles signalées par Lacave-Beauchamp (4).

Les unités d'activité choisies correspondent à la disparition de 10^{-5} M de substrat en 60 mn pour la tyrosinase, 20 pour la catécholase, 60 pour la *p*-diphénoloxydase, 60 pour l'acide ascorbique oxydase.

Nous constatons qu'il n'y a aucune différence d'activité enzymatique entre les témoins et les plantes traitées avec du cuivre. Les résultats rapportés à 1 g de matière sèche s'établissent comme suit : aucune activité de la *p*-diphénoloxydase. L'*o*-diphénoloxydase est très active (127 U). La tyrosinase (50 U) l'acide ascorbique oxydase (20 U) présentent une activité moyenne. Il serait intéressant de reprendre le problème en effectuant des

mesures au stade apparition des radicules. D'autre part le fait qui semble se préciser d'une corrélation possible entre le contenu en Cu^{++} et l'activité des cytochromes (Wainio, Wende, Shimp) (5) nous permet de supposer que dans le cas étudié il pourrait y avoir une augmentation d'oxydations biologiques dans ce sens. Il n'est pas impossible non plus que le cuivre ait exercé une action catalytique sur l'oxydation des acides gras dans le métabolisme lipidique des graines étudiées. Ces aperçus ouvrent la voie à de nouvelles recherches vers lesquelles nous nous orientons.

(1) J. Berducou, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 127.
(2) J. Berducou et J. Phipps, *Bull. Soc. Hist. nat. Toulouse*, 96, 1961, p. 1.
(3) M. Evenari, *Bull. Soc. franç. Physiol. vég.*, 3, n° 4, 1957, p. 105-124.
(4) C. Lacave-Beauchamp, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2430.
(5) W. W. Wainio, C. V. Wende et N. F. Shimp, *J. Biol. Chem.*, 234, 1959, p. 2423.

(Laboratoire de Physiologie et d'Agronomie de l'École Nationale Supérieure Agronomique de Toulouse.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Recherches sur l'intégration du* $^{14}CO_2$, *à la lumière, par* Chlorella pyrenoidosa *Chick traitée par le* 3-*amino*-1.2.4-*triazol*. Note de Mlle **Éveline Guérin-Dumartrait**, présentée par M. Raoul Combes.

Sous l'action de l'aminotriazol, la radioactivité totale fixée à la lumière par les Chlorelles est réduite de 50 à 60 %. L'intégration du ^{14}C dans les glucides libres est fortement inhibée alors qu'elle l'est relativement moins dans les acides aminés. Le ^{14}C est incorporé dans les protéines dans le même rapport que pour les témoins.

Sous l'action de l'aminotriazol, l'intensité photosynthétique de *Chlorella pyrenoidosa* est diminuée alors que l'intensité respiratoire est exaltée [1]. Il a paru intéressant d'étudier, à l'aide de $^{14}CO_2$, l'incorporation du carbone, à la lumière, par les Chlorelles traitées par ce toxique.

Les algues sont cultivées et soumises pendant 7 jours à l'action de l'aminotriazol à la concentration de 500 mg/l, dans les conditions indiquées précédemment. Elles sont ensuite récoltées et réparties en quatre lots de 5 ml d'algues en suspension dans 120 ml de milieu de culture dilué 10 fois et de pH 7,85. Elles sont préilluminées 1 h à 30 000 lx, puis reçoivent 2,96 mg de $HNa^{14}CO_3$, d'activité 440 μC, dissous dans 5 ml de milieu dilué. La température est de 28° C. Après 1/2, 2, 10 ou 30 mn de photosynthèse à 30 000 lx, les algues sont fixées par projection dans du méthanol bouillant.

La séparation des substances solubles, extraites par du méthanol aqueux, est faite par chromatographie bidimensionnelle sur papier, soit directement, soit après passage sur résines cationiques. La radioactivité des substances séparées et celle du résidu insoluble sont déterminées. Pour les algues ayant fixé du ^{14}C pendant 30 mn, les substances libérées par hydrolyse acide du résidu insoluble, sont également séparées à l'aide de résines cationiques, et la radioactivité des éluats est évaluée.

Les principaux résultats obtenus figurent dans le tableau ci-joint. Il apparaît que la radioactivité totale acquise par gramme de substance sèche est généralement réduite de 50 à 60 % et que cette radioactivité est répartie de façon voisine entre les fractions soluble et insoluble dans les algues traitées et dans les témoins.

La répartition de la radioactivité entre les groupes de substances solubles, exprimée en pour-cent de la radioactivité fixée dans la fraction soluble totale, est peu modifiée pour les composés phosphorylés (C. P.) et les acides organiques (A. o.) essentiellement représentés par l'acide malique. Les pourcentages de la radioactivité, trouvés pour les glucides libres (G. l.) sont diminués. Les pourcentages concernant les acides aminés (A. am.) sont au contraire augmentés. Les différences sont maximales après 30 mn d'exposition. Sous l'action de l'aminotriazol, la radioactivité fixée dans les glucides libres est réduite alors d'environ 95 % pour la fraction glucidique totale, saccharose compris. La radioactivité fixée dans les acides aminés

ne l'est que de 40 %. Cette forte diminution de la radioactivité des glucides libres est à rapprocher des observations de Nguyen-Thi [2] selon lesquelles la teneur en glucides réducteurs et en saccharose des feuilles de Riz traitées par l'aminotriazol est réduite de 50 % environ.

Radioactivité totale (Rad.) et radioactivité de la fraction soluble (Rad. F. S.), en milliers d'impulsions par minute, pour 1 g de substance sèche.

Pourcentage de la radioactivité totale, trouvé dans la fraction soluble (F. S. % Rad.).

Pourcentages de la radioactivité de la fraction soluble (% Rad. F. S.), trouvés pour les différents groupes de substances solubles.

(Tm, témoin; A. T., algues traitées.)

Durée de la fixation de $^{14}CO_2$.		Rad.	Rad. F.S.	F. S. % Rad.	% Rad. F. S. C. P.	G. l.	A. o.	A. am.
1/2 mn	Tm......	54	51	94,4	42,9	2,7	20,7	33,7
	A. T.....	28	26	93	40,6	2	15,2	42,2
2 mn	Tm......	150	140	93,3	49,4	4,5	11,3	34,8
	A. T.....	98	91	92,8	46,2	3,3	11,6	38,9
10 mn	Tm......	654	465	71,1	34,2	16,5	5,7	43,6
	A. T.....	260	199	76,5	25,5	4,1	7	63,4
30 mn	Tm......	1 470	998	67,9	24,9	17,5	10,1	47,5
	A. T.....	628	430	68,5	23,3	2,7	7,9	66,1

Parmi les acides aminés, l'α-alanine, l'acide glutamique et l'arginine sont un peu plus radioactifs pour les algues traitées que pour les témoins.

En ce qui concerne la fraction insoluble, environ 30 % de la radioactivité totale fixée par les algues traitées et par les témoins sont retrouvés dans les protéines.

L'aminotriazol détermine donc, en plus d'une diminution de la fixation du $^{14}CO_2$ à la lumière, une forte inhibition de l'incorporation du ^{14}C dans les glucides libres, accompagnée d'une augmentation relative de la vitesse de synthèse de quelques acides aminés.

Ces résultats expriment :

1° la diminution de l'intensité de la photosynthèse qui accompagne la diminution de la teneur en chlorophylles des algues traitées [*cf.* (1)];

2° une déviation du métabolisme au niveau de l'utilisation de l'acide phosphoglycérique soulignée par le fait que la synthèse des acides aminés est moins réduite que celle des glucides, ainsi qu'on le constate également en présence d'éclairements faibles [3] ou sur des feuilles étiolées [4];

3° une diminution de la vitesse de condensation des hexoses en saccharose, un composé de glucose et d'aminotriazol pouvant se former aux dépens du glucose-1-P nécessaire à la synthèse du saccharose [5].

(1) E. Guérin-Dumartrait, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3044.
(2) S. Nguyen-Thi, *Comptes rendus*, 252, 1961, (à paraître).
(3) M.-L. Champigny, *Rev. gén. Bot.*, 67, 1960, p. 65-216.
(4) J. Billot et C. Leroy, *Rev. gén. Bot.*, 67, 1960, p. 477-522.
(5) J. F. Fredrick et A. C. Gentile, *Physiol. Plant.*, 13, 1960, p. 761-765.

(Laboratoire de Photosynthèse du C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *De l'estérification des acides organiques dans les produits végétaux lors de leur stabilisation par l'alcool.* Note (*) de MM. **Jules Carles** et **Armand Lattes**, présentée par M. Raoul Combes.

On trouve toujours des esters lorsqu'on étudie les acides organiques après les avoir extraits du végétal par l'alcool éthylique. Cette estérification nous paraît impossible à éviter, mais on peut facilement la mettre en évidence et la doser.

De tous les solvants utilisés en Physiologie végétale pour étudier les composants des végétaux, il n'en est pas de plus répandu et de plus pratique à la fois que l'alcool éthylique. Ce liquide n'est pourtant pas sans danger pour certains composants tels que les acides organiques et nous avons déjà démontré qu'un acide inconnu signalé par Jermstad et Jensen dans l'aconit et que nous retrouvions régulièrement dans toutes les plantes riches en acide aconitique n'était autre que du monoaconitate d'éthyle (1).

De telles transformations sont beaucoup plus courantes qu'on ne le pense et l'on trouve toujours des esters lorsqu'on fait la fixation du matériel végétal et l'extraction des acides organiques par l'alcool éthylique.

Les esters, lorsqu'ils possèdent encore une ou plusieurs fonctions acides, apparaissent aussi bien dans les chromatogrammes sur papier que dans les chromatogrammes sur colonne, avec certaines difficultés cependant. Comme on se garde, en effet, de trop surcharger les chromatogrammes sur papier pour éviter de grosses taches qui formeraient des traînées indistinctes, certains esters peu abondants risquent de n'être présents qu'à des taux trop faibles pour être révélés, sans compter qu'ils réagissent moins bien aux révélateurs que les acides dont ils sont issus. On voit très souvent apparaître des esters des diacides ou des triacides les plus abondants, acide malique, acide citrique, acide aconitique; par contre, le monooxalate d'éthyle qui, à cause de sa courte chaîne carbonée se forme cependant très facilement, n'apparaît pas, en raison même de son instabilité (2).

Par suite de l'estérification, la tâche de l'acide citrique, par exemple, se triple, car les esters passent de la zone des triacides dans celle des diacides et des monoacides. Cet allongement du R_f se fait d'une façon très précise et nous avons même pu calculer la relation qui unit le R_f des esters avec celui des acides dont ils sont issus (3). Dans notre système de solvants, éthanol-ammoniaque et butanol formique (4) le monocitrate d'éthyle se situe à la hauteur de l'acide succinique et assez près de lui, tandis que le dicitrate s'en va beaucoup plus loin, au-delà de l'acide lactique.

Dans les dosages au sortir d'une colonne de célite ou de silice, les seuls esters à paraître nettement sont encore ceux des acides les plus abon-

dants : tout au début du chromatogramme, avant même l'acide fumarique, on voit émerger le pic du malate d'éthyle entre les deux pics inégaux du dicitrate et du monocitrate d'éthyle celui-ci étant régulièrement 4 à 5 fois plus abondant que le dicitrate.

Un autre pic est susceptible d'apparaître en un endroit tout à fait inattendu, juste un peu avant l'acide malique. Il s'agit de l'acide citrique dont les esters sont déjà entraînés dans la colonne par le seul chloroforme. En milieu très acide, la saponification interviendrait alors qu'ils ont déjà commencé à migrer et la vitesse de migration cesse dès lors d'être celle des esters pour devenir celle de l'acide. Or, le premier et même le deuxième solvant sont incapables d'entraîner l'acide citrique qui reste sur place dans la colonne jusqu'à ce qu'un solvant assez puissant balaie toutes ces portions d'acide pour en former un petit pic supplémentaire qui marque l'endroit où serait sorti l'acide citrique s'il n'avait pas eu toute la longueur de la colonne à parcourir.

Ces esters acides qui sont faciles à doser, permettent de se faire une idée de leur proportion relative par rapport aux acides. Il est vraisemblable que cette proportion est à peu près la même chez tous les acides et qu'on peut la supposer valable dans le cas des acides trop peu abondants pour qu'on puisse espérer mettre en évidence leurs esters.

La proportion des acides qui s'est estérifiée est de l'ordre du 100e, du 50e ou même davantage, surtout lorsque le matériel végétal a été conservé dans l'alcool. Cependant, même si l'on s'est contenté d'extraire les acides par l'alcool, on trouve toujours quelques esters.

En effet, bien qu'on ajoute au liquide d'extraction du carbonate de soude pour qu'aucune fonction acide n'étant libre ne puisse s'estérifier, ce résultat n'est pas atteint, car les constantes de dissociation des acides organiques définies pour une solution aqueuse et une température de 20°, varient considérablement. En présence d'alcool, tandis que le pK augmente, la constante de dissociation diminue, et si au milieu aqueux on ajoute 20 % d'alcool la dissociation diminue de 50 % ([5]). En revanche, avec la chaleur, la constante fondamentale, de qui dépend le degré d'hydrolyse des acides, le K de l'eau, atteint une valeur près de 100 fois supérieure lorsque la température passe de 20 à 100° ([6]). Comme ces deux facteurs, le K de l'acide et le K de l'eau, concourent en sens inverse au degré d'hydrolyse, il en résultera, malgré cet antagonisme apparent, une variation dans le même sens, un renforcement de l'effet d'hydrolyse.

Et l'on en vient à poser le problème de la reproductibilité des résultats qui sont nécessairement fonction de tous ces facteurs rarement constants, température, proportions, temps de contact.

D'ailleurs, même la connaissance précise du pK des fonctions acides ne saurait apporter une garantie absolue. L'acide citrique par exemple, a trois fonctions acides dont les pK sont 3,74, 4,77 et 6,40. La fonction

moyenne de 4,77 n'est que légèrement salifiée pour un pH de 4,77 et même de 5; pour que cette salification devienne à peu près complète, il faut dépasser le pK d'au moins deux unités et arriver au voisinage du pH 7. Pour que la fonction la moins acide soit totalement salifiée, il faudrait donc dépasser le pH 8, ce qui ne manquerait pas d'entraîner d'autres difficultés.

Nous pouvons donc conclure qu'en utilisant l'alcool éthylique comme fixateur et comme solvant pour étudier les acides organiques le danger d'estérification n'est pas utopique mais réel, et qu'il est pratiquement impossible de l'éviter, puisqu'il est impossible de maintenir salifiées toutes les fonctions des acides organiques.

Ce danger n'est pas grave si l'on en tient compte, et il est vraiment facile d'en tenir compte, puisque les esters neutres sont rares et pratiquement négligeables, et les esters acides facilement décelables : dans la chromatographie sur papier, il suffit de refaire le chromatogramme après saponification pour qu'ils disparaissent et que réapparaissent les acides, et par la chromatographie sur colonne on peut les doser par une au moins de leurs fonctions. Il n'est donc pas urgent d'abandonner un solvant si pratique que l'alcool éthylique dont les dangers disparaissent puisqu'ils sont connus.

(*) Séance du 13 mars 1961.

(1) J. CARLES et S. LASCOMBES, *J. Chromatogr.*, 3, 1960, p. 90; S. LASCOMBES, A. LATTES, R. MIQUEL et R. PULOU, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 41, 1959, p. 1055.
(2) M. CONTZEN-CROWET, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 35, 1926, p. 165.
(3) J. CARLES, A. LATTES et F. LATTES, *J. Chromatogr.* (sous presse).
(4) J. CARLES, A. SCHNEIDER et A. M. LACOSTE, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 40, 1958, p. 221.
(5) M. DUBOUX et D. TSANADOS, *Helv. Chim. Acta*, 7, 1924, p. 855.
(6) KOLTHOFF et FURMAN, *Potentiometric titrations*, Wiley, 1926.

(*Laboratoire de Physiologie végétale, Institut Catholique, Toulouse.*)

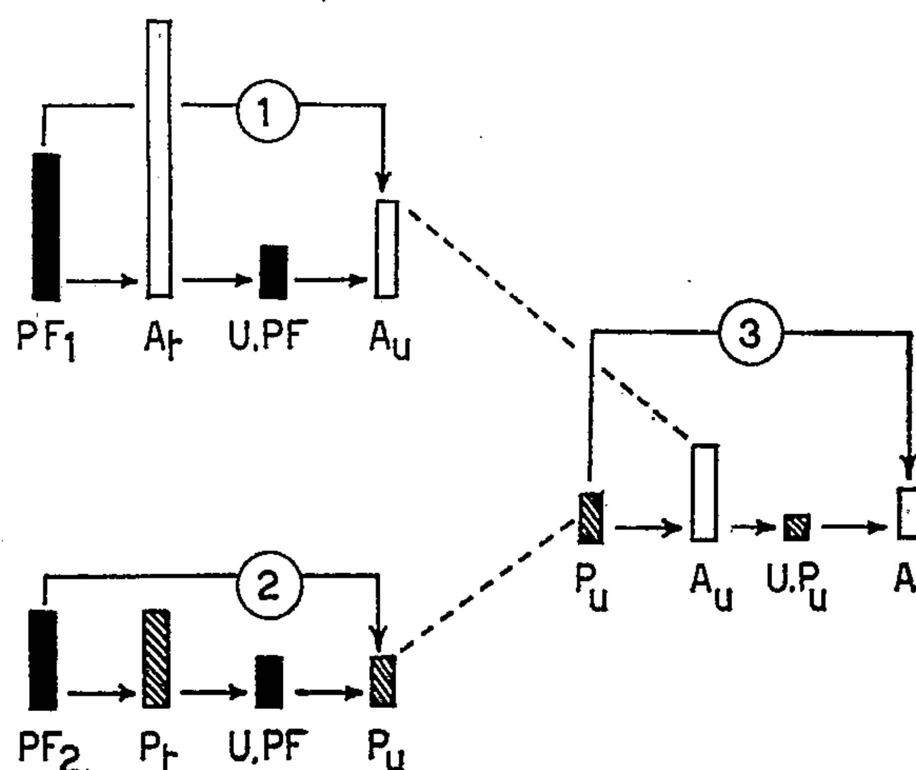
PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Gradients auxiniques et critères de référence.* Note (*) de MM. **Paul-Émile Pilet** et **Paul-André Siegenthaler**, présentée par M. Raoul Combes.

A plusieurs reprises ([1]), nous avons insisté sur l'importance du choix du critère de référence dans l'expression des résultats concernant, par exemple, la distribution des auxines dans un organe déterminé (gradients auxiniques). Le but de cette Note est de préciser ce qu'il faut entendre par unité de référence et d'illustrer les définitions proposées.

Si l'on cherche à exprimer la concentration des auxines présentes dans un organe donné, il est nécessaire de rapporter les résultats obtenus en fonction d'une unité particulière que nous appellerons, faute de mieux, *donnée expérimentale.*

D'une façon générale, nous distinguerons (suivant la méthode employée) deux types de données qui serviront de critères de référence :

1° *Les données macrophysiologiques* (nombre de fragments, longueur, poids frais ou sec, teneur en eau, etc.) qui sont directement mesurables; il s'agit de *données immédiates.*



2° *Les données microphysiologiques*, plus difficiles à déterminer et qui sont des *données biochimiques* (teneur en azote protéinique, en glucides, en auxines, activité auxines-oxydasique, échanges respiratoires, etc.), des *données biophysiques* (polarité électrique, conductivité, extensibilité des membranes, etc.), ou des *données cytologiques* (nombre de cellules, etc.).

Il existe d'ailleurs entre ces deux catégories de données d'étroites relations : les secondes dépendant (techniquement parlant) des premières.

Plusieurs remarques doivent être faites [2] :

1° quel que soit le critère adopté, il sera toujours discutable;

2° certains critères seront évidemment plus arbitraires que d'autres;

3° les résultats pourront être très différents suivant l'unité de référence choisie;

4° dans le cas où il s'agit d'expériences portant sur l'analyse de « lots témoins » et de « lots traités » (et c'est ce qui se passe le plus souvent), le facteur de référence adopté sera lui-même variable.

Pour simplifier la discussion, et à titre d'exemple, nous partirons du poids frais (*donnée macrophysiologique*) et de la concentration en azote protéinique (*donnée microphysiologique*). A l'aide du schéma ci-dessous, nous résumerons les diverses opérations :

1. Pour un poids frais donné (PF_1), on trouve une certaine quantité d'auxines (A_t), ce qui nous permet de connaître la concentration (A_u) de ces hormones par unité de poids frais.

2. Pour un poids frais donné (PF_2), on a une certaine quantité d'azote protéinique (P_t) et l'on peut connaître sa concentration (P_u) par unité de poids frais.

3. Donc, A_u correspond à P_u. On peut, par conséquent, connaître la concentration (A) des auxines par unité d'azote protéinique.

On remarquera que le critère « poids frais » est un *critère absolu*, alors que le critère « concentration azote protéinique » est un *critère relatif*.

En utilisant la méthode précédente, nous chercherons à exprimer, à partir de données biochromatographiques [3], le contenu en auxines en microgrammes d'équivalents d'acide β-indolyl-acétique (ABIA) par milligramme d'azote protéinique (tableau I), de deux zones distinctes (coiffe et méristème) de racines (18 mm) du *Lens culinaris*. Par des calculs semblables, on établira les gradients auxiniques et les gradients auxines-oxydasiques [d'après les données publiées ailleurs [4]] pour les deux zones précédentes (tableau II).

TABLEAU I.

Teneur en auxines de racines du Lens culinaris (longueur : 18 mm).
I. Coiffe (0,0-0,5 mm). II. Méristème (0,5-3,0 mm).

Essais.	Données macrophysiologiques.	Données microphysiologiques.	Données unitaires.	
I.	PF_1 = 87,8 mg (*)	A_t = 0,114	A_u = 0,013	μg équiv. ABIA/10 mg PF
	PF_2 = 25,1 mg (**)	P_t = 225,0	P_u = 89,7	μg azote prot./10 mg PF
			A = 0,15	μg équiv. ABIA/1 mg azote prot.
II.	PF_1 = 429,4 mg (*)	A_t = 90,2	A_u = 2,10	μg équiv. ABIA/10 mg PF
	PF_2 = 122,7 mg (**)	P_t = 581,6	P_u = 47,4	μg azote prot./10 mg PF
			A = 44,30	μg équiv. ABIA/1 mg azote prot.

(*) Valeur pour 350 fragments.
(**) Valeur pour 100 fragments.
A_t, contenu en auxines donné en microgrammes d'équivalents d'ABIA.
P_t, contenu en azote protéinique donné en microgrammes.

TABLEAU II.

Teneur en auxines (en microgrammes d'équivalents d'ABIA) et activité auxines-oxydasique (en microgrammes d'ABIA détruit pendant 60 mn).

I. Coiffe (0,0-0,5 mm). II. Méristème (0,5-3,0 mm).

Critères.	Auxines. I.	Auxines. II.	Auxines. R (*).	Activité auxines-oxydasique. I.	Activité auxines-oxydasique. II.	Activité auxines-oxydasique. R (*).
Pour						
100 fragments..........	0,03	25,91	863,7	19,0	26,0	1,37
10 mg poids frais.......	0,013 (**)	2,10	161,5	7,5	2,1	0,28
10^8 cellules............	1,26	86,38	68,6	73,3	8,6	0,12
1 mg azote total........	0,12	24,10	200,8	72,5	24,2	0,33
1 mg azote protéinique...	0,15	44,30 (***)	295,3	84,0	44,5	0,53

(*) Rapport entre les valeurs II et I [R = (II/I)].
(**) Le chiffre de la troisième décimale n'est pas significatif, mais on l'a utilisé dans nos calculs.
(***) *Voir* tableau I.

Ainsi que le montre ce tableau, la teneur en auxines est toujours plus élevée dans le méristème que dans la coiffe : le rapport R est toujours supérieur à 1. Pourtant ce rapport varie suivant le critère adopté. Ces remarques sont valables aussi pour l'activité auxines-oxydasique. A l'exception du premier cas (critère : pour 100 fragments), le rapport est inférieur à 1 et supérieur à 0.

Il convient d'insister, en conclusion, sur l'importance du choix du critère de référence et sur la nécessité, lorsqu'on veut rapporter certaines valeurs, de les exprimer en fonction de plusieurs critères différents.

(*) Séance du 13 mars 1961.

(1) P. E. PILET, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1573; *Bull. Soc. Bot. suisse*, 70, 1960, p. 268; P. E. PILET et P. A. SIEGENTHALER, *Bull. Soc. Bot. suisse*, 69, 1959, p. 58.
(2) P. E. PILET, *Les phytohormones de croissance, Méthodes, chimie, biochimie, physiologie, applications pratiques*, Masson, Paris, 1961.
(3) P. E. PILET, *Comptes rendus*, 246, 1959, p. 2399; *Rev. gén. Bot.*, 65, 1958, p. 605.
(4) P. E. PILET, *Experientia*, 13, 1957, p. 35; *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 371; *Physiol. Plantarum*, 13, 1960, p. 766.

(*Laboratoire de Physiologie végétale de l'Université de Lausanne.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Influence de la tension d'oxygène sur la respiration.* Note (*) de M. **Gaston Ducet**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Warburg [1] a résolu l'équation donnant la tension d'oxygène à l'intérieur d'une coupe de tissu en fonction de la pression extérieure et de la respiration. Si C_0 est la pression extérieure en atmosphères, V l'intensité de la respiration, D la constante de diffusion de l'oxygène, H l'épaisseur de la coupe et x la distance à la surface de la coupe, Warburg trouve $C = C_0 - (V/2D)(Hx - x^2)$. Cette solution a été étendue au cas du cylindre par Fenn [2] qui donne la formule $C = C_0 - (V/4D)(R^2 - r^2)$, R étant le rayon et r la distance à l'axe du cylindre; Gérard [3] a trouvé pour une sphère, $C = C_0 - (V/6D)(R^2 - r^2)$.

Toutes ces formules reposent sur l'hypothèse d'une intensité constante de la respiration. En réalité, la respiration étant régie par des actions enzymatiques, l'équation de Briggs-Haldane est applicable. Si V_m est l'intensité maximale de la respiration, K_m la constante de Michaelis de l'« enzyme respiratoire », nous pouvons écrire $v = V_m C/(K_m + C)$, v étant l'intensité de la respiration quand la tension d'oxygène est égale à C (cas général A). Si C est petit par rapport à K_m, $v = (V_m/K_m)\,C$ (cas particulier B). Quand C est grand par rapport à K_m, $v = V_m$ et les formules de Warburg, Feen et Gérard sont applicables.

Nous avons dérivé les équations correspondant aux cas A et B : en régime stationnaire pour chaque partie d'un tissu, il y a équilibre entre l'intensité de la respiration et la diffusion d'oxygène.

Pour une sphère, avec les notations précédentes, les équations différentielles initiales sont

$$\text{(A)}\qquad \frac{d^2C}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dC}{dr} = \frac{V_m C}{D(K_m + C)},$$

$$\text{(B)}\qquad \frac{d^2C}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dC}{dr} = \frac{V_m}{DK_m}C.$$

En utilisant la méthode d'intégration par développement en série entière, nous avons trouvé pour B :

$$\text{(1)}\qquad \frac{C}{C_0} = \frac{R}{r}\,\frac{\operatorname{sh} Kr}{\operatorname{sh} KR}, \qquad \text{avec}\quad K^2 = \frac{V_m}{DK_m}.$$

Pour A en posant

$$U = \frac{K_m + C}{C_0}, \qquad u = \frac{r}{R}, \qquad \alpha = \frac{R^2 V_m}{DC_0}, \qquad \beta = \frac{K_m}{C_0};$$

nous trouvons

$$\text{(2)}\qquad U = a_0 + \frac{\alpha}{6}\left(1 - \frac{\beta}{a_0}\right)u^2 + \frac{\alpha^2\beta}{120\,a_0^2}\left(1 - \frac{\beta}{a_0}\right)u^4 + \frac{\alpha^3\beta}{15120\,a_0^3}\left(1 - \frac{\beta}{a_0}\right)\left(\frac{\beta}{a_0} - 10\right)u^6,$$

a_0 étant une constante déterminée par les conditions initiales

$$U = U_0 = (1 + \beta) \quad \text{pour} \quad u = 1.$$

Soit

$$(3) \qquad 1 = \left(1 - \frac{\beta}{a_0}\right)\left[a_0 + \frac{\alpha}{6} + \frac{\alpha^2\beta}{120\,a_0^2} + \frac{\alpha^3\beta}{15\,120\,a_0^4}(\beta - 10\,a_0)\ldots\right].$$

Ces fonctions sont d'utilisation peu commode. Il est toutefois possible d'en tirer une relation très particulière : en effet nous pouvons calculer, connaissant C ou U, l'intensité de la respiration en chaque point de la sphère.

$$(4) \qquad \text{Cas B :} \quad v = \frac{V_m}{K_m} C = \frac{V_m}{K_m} \frac{RC_0}{\operatorname{sh} KR} \frac{\operatorname{sh} K r}{r}.$$

Cas A : $v = V_m C/(K_m + C) = V_m [1 - (\beta/U)]$. Soit

$$(5) \qquad v = V_m\left(1 - \frac{\beta}{a_0}\right)\left[1 - \frac{\alpha\beta}{6a_0^2} u^2 + \frac{\alpha^2\beta}{120\,a_0^4}(10\,a_0 - 13\beta)\,u^4 - \frac{\alpha^3\beta}{7\,560\,a_0^6}(35\,a_0^2 - 96\,a_0\beta + 56\beta^2)\,u^6\ldots\right].$$

Pour l'ensemble de la sphère, l'absorption d'oxygène sera

$$4\int_0^R \pi r^2 v\,dr = 4\pi\int_0^R v r^2\,dr.$$

L'intensité respiratoire *moyenne*, mesurable, sera donnée par

$$\bar{v} = \frac{1}{\frac{4}{3}\pi R^3} 4\pi\int_0^R v r^2\,dr = \frac{3}{R^3}\int_0^R v r^2\,dr.$$

Nous trouvons alors pour B, en utilisant le développement en série de coth :

$$(6) \qquad \bar{v} = \frac{V_m C_0}{K_m}\left(1 - \frac{V_m}{DK_m}\frac{R^2}{15} + \frac{V_m^2}{D^2K_m^2}\frac{2R^4}{315}\cdots\right).$$

Pour A :

$$(7) \qquad \bar{v} = V_m\left(1 - \frac{\beta}{a_0}\right)\left[1 - \frac{\alpha\beta}{10\,a_0^2} + \frac{\alpha^2\beta}{840\,a_0^4}(10\,a_0 - 13\beta) - \frac{\alpha^3\beta}{22\,680\,a_0^6}(35\,a_0^2 - 96\,a_0\beta + 56\beta^2)\ldots\right].$$

Dans le cas particulier où $C_0 = K_m$, nous devons avoir expérimentalement

$$\bar{v} = \frac{V_m}{2}.$$

L'équation (6) devient

$$(8) \qquad \frac{1}{2} = 1 - \frac{V_m}{DK_m}\frac{R^2}{15} + \frac{V_m^2}{D^2K_m^2}\frac{2R^2}{315}\cdots$$

Les racines donnant les valeurs de $V_m R^2/DK_m$ sont imaginaires, en accord avec l'hypothèse initiale $C_0 \ll K_m$. Les équations (3) et (7)

deviennent ($\beta = 1$) :

$$(9)\quad 1=\left(a_0-\frac{1}{a_0}\right)\left[1+\frac{\alpha}{6}+\frac{\alpha^2}{120a_0^2}+\frac{\alpha^3}{15\,120a_0^4}(1-10a_0)\ldots\right],$$

$$(10)\quad \frac{1}{2}=\left(1-\frac{1}{a_0}\right)\left[1+\frac{\alpha}{10a_0^2}-\frac{\alpha^2}{840a_0^4}(10a_0-13)+\frac{\alpha^3}{22\,680a_0^6}(35a_0^2-96a_0+56)\ldots\right].$$

Sans entrer dans le détail du calcul, nous voyons que α a une valeur finie, $V_m R^2/DC_0 = k^1$, et comme $K_m = C_0$, $K_m = k_2 (V_m R^2/D)$. Une relation analogue est trouvée pour les disques, $K_m = k_3 (V_m H^2/D)$.

La constante de Michaelis, *déterminée expérimentalement*, selon $K_m = C_0$ quand $v = V_m/2$, n'est plus une constante, mais dépend du rayon de la particule ou de l'épaisseur des tissus, de l'intensité maximale de la respiration et du coefficient de diffusion de l'oxygène.

Une formule semblable a été trouvée expérimentalement par Longmuir ([4]) : $K_m = A\,d^x$, pour la respiration des Bactéries. (A est une constante et x une seconde constante, légèrement supérieure à 2.)

Notre relation théorique qui montre que K_m augmente comme le carré de l'épaisseur, permet d'expliquer pourquoi l'intensité de la respiration de feuilles ou d'autres organes végétaux, en fonction de la tension d'oxygène, semble indiquer que « l'enzyme respiratoire » a une faible affinité pour l'oxygène [K_m de 2 à 10.10^{-5} M, James ([5])], tandis que la cytochrome-oxydase, certainement fonctionnelle, est caractérisée par un K_m très faible (2 à 5.10^{-8} M) ([4]).

(*) Séance du 13 mars 1961.

([1]) O. WARBURG, *Biochem. Z.*, 142, 1923, p. 317.
([2]) W. O. FENN, *J. Gen. Physiol.*, 10, 1927, p. 767.
([3]) R. W. GÉRARD, *Biol. Bull.*, 60, 1931, p. 245.
([4]) I. S. LONGMUIR, *Biochem. J.*, 57, 1954, p. 81.
([5]) W. O. JAMES, *Plant Respiration Oxford*, Clarendon University Press, 1953.

(*Laboratoire de Biologie végétale, Université de Tunis.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Intervention d'un facteur trophique dans les corrélations d'inhibition sur des plantes à deux pousses subégales (two-shoot plants).* Note (*) de Mlle **Monique Rémy**, présentée par M. Roger-Jean Gautheret.

Lorsqu'une plante à deux pousses subégales est décapitée unilatéralement, les bourgeons axillaires de la pousse amputée n'évoluent pas. Un apport de sucre (solution aqueuse contenant 30 à 40 g de glucose par litre) provoque une levée partielle de cette inhibition.

Snow [1] a compris, le premier, l'intérêt des plantes à deux pousses subégales pour étudier le déterminisme de la dominance apicale. C'est pourquoi, dès 1929, il a entrepris de nombreuses expériences sur elles. Pour obtenir de telles plantes, il décapite l'épicotyle de jeunes plantules, supprime tous leurs bourgeons et conserve les seuls axillaires des cotylédons : ces derniers se développent. Lorsqu'ils ont atteint une taille convenable, à peu près identique (« two-shoot plants »), l'apex d'une des deux pousses est, à son tour, enlevé : aucune ébauche axillaire n'évolue. Mais si le deuxième rameau subit, lui aussi, une décapitation, on enregistre le départ et la croissance des bourgeons jusque-là inhibés. Une inhibition émanant du sommet intact descend donc le long de cette tige et remonte dans sa voisine. Étant donné la circulation polarisée de l'auxine, Snow pense qu'il faut attribuer cette inhibition des bourgeons à une hormone non polarisée qui serait un inhibiteur spécifique. La distance parcourue par cette substance en direction opposée à celle du cheminement de l'auxine peut être considérable.

Si l'action d'un tel inhibiteur est indéniable, cela signifie-t-il pour autant qu'elle est seule à intervenir ? En effet, l'idée que les corrélations entre bourgeons résultent d'un équilibre entre plusieurs influences s'affirme de plus en plus. Il a été démontré, à plusieurs reprises, que si certains facteurs produisent leur effet « par présence », d'autres agissent « par carence ».

Il nous a semblé intéressant de rechercher si ces derniers pouvaient être mis en évidence chez les « two-shoot plants ». Dans ce but :

1° Nous avons tenté de lutter contre l'inhibition des bourgeons par un apport de sucre.

Des « two-shoot plants » de *Pisum sativum* (variétés « Thomas Laxton » et « Volontaire ») sont donc obtenues par suppression de l'épicotyle de jeunes plantules, en culture sur eau, dans une chambre climatisée, éclairée artificiellement. Une des deux pousses cotylédonaires est décapitée juste au-dessous de la deuxième feuille et son bourgeon cotylédonaire surnuméraire est supprimé; l'autre pousse est laissée intacte. L'extrémité amputée

est alors trempée dans de l'eau sucrée, chaque « two-shoot plant » étant placée les racines en l'air. Après 3 ou 4 jours, les bourgeons axillaires de la feuille des rameaux décapités sont mesurés et comparés à des témoins développés dans des conditions identiques et traités de la même façon, mais plongeant dans de l'eau pure.

Les résultats, rassemblés dans le tableau I, ont été obtenus avec diverses concentrations de glucose de 10 à 100 g/l. Des levées d'inhibition se sont produites dans chaque cas, mais, pour 30 à 40 g/l, elles ont été les plus nombreuses puisque, alors, presque tous les bourgeons évoluent. Les témoins conservent, pendant toute la durée de l'expérience, leur bourgeon à peu près complètement inhibé.

TABLEAU I.

Variation de levées d'inhibition sur des « two-shoot plants » de pois volontaire en fonction de la concentration en glucose.

Concentration en glucose (g/l).	Nombre de « two-shoot plants » traitées.	Nombre de « two-shoot plants » où la levée d'inhibition a été obtenue.	Pourcentage de « two-shoot plants » où la levée d'inhibition a été obtenue.
10	55	11	20 %
20	30	19	63
30	64	61	95
40	476	428	90
50	433	313	72
70	40	9	22
100	58	1	2

Les nombres donnés ci-dessus représentent la somme des résultats de plusieurs séries d'expériences réalisées dans des conditions variées : lumière ou obscurité, atmosphère saturée ou non, présence ou absence de racines, présence ou absence de feuilles.

On peut donc constater qu'une quantité déterminée de glucose est capable de provoquer le développement de bourgeons axillaires totalement inhibés par l'apex d'un rameau voisin.

Deux variétés de pois ont été comparées : les pois « Volontaire » donnent de meilleurs résultats que le pois « Thomas Laxton ». Pour une concentration en glucose de 40 g/l, le pourcentage de « two-shoot plants » où la levée d'inhibition a été obtenue s'est élevé à 95 % sur les pois « Volontaire », et à 76 % sur les pois « Thomas Laxton ». On a, de même, une proportion plus grande de « two-shoot plants » chez les premiers.

2° Nous avons essayé de préciser l'importance quantitative de cette levée d'inhibition, avec la variété « Volontaire ». Pour cela, nous avons mesuré le développement des bourgeons et comparé des plantes traitées de la même façon que précédemment à un deuxième type de témoins.

Ce dernier est réalisé en décapitant les deux pousses cotylédonaires juste au-dessous de leur deuxième feuille; un seul rameau est trempé dans la solution, rameau sur lequel la croissance du bourgeon axillaire foliaire est considérée.

Ainsi, pour des séries de 20 pois « Volontaire », après 4 jours, les mesures faites sont consignées dans le tableau II. La concentration de glucose employée a été de 40 g/l.

TABLEAU II.

Comparaison du développement des bourgeons sur des « two-shoot plants » à double décapitation (plantes témoins) et à une seule pousse décapitée (plantes expérimentées) en présence de glucose à 40 g/l.

Taille des bourgeons avant le traitement.	Moyenne des tailles obtenues chez les témoins.	Moyenne des tailles obtenues chez les plantules expérimentées.
	102,6	47,5
13,5 (*)	117,4	66,2
	82,4	37,9
Moyenne générale	100,8	50,5

(*) Ces chiffres sont exprimés en unités oculaires : 1 mm = 18 unités oculaires.

On voit que le développement des bourgeons des plantes expérimentées n'atteint, environ, que la moitié de celui des témoins : la levée d'inhibition n'est donc pas totale. Néanmoins, il y a une croissance très significative de ces ébauches axillaires.

Ainsi donc, si une pousse cotylédonaire décapitée d'une « two-shoot plant » reçoit un apport de glucide, ses axillaires se développent malgré la présence d'un apex dominant voisin. Dans le cas contraire, ils restent inhibés. Il manque, alors, à ces derniers, un facteur nécessaire à leur croissance. L'inhibition « par carence » est évidente, inhibition simultanée avec celle « par présence » d'une substance spécifique. *En résumé :*

1° On retrouve bien ici, chez les « two-shoot plants », l'interaction des deux types de facteurs qui entrent en jeu dans les corrélations de bourgeons.

2° Les levées d'inhibition par le glucose, seul, ne sont pas totales.

3° Cette importante action du sucre rappelle celle obtenue par Mme Hugon sur le Pois chiche cultivé *in vitro* [2]. Comme elle, en ajoutant au sucre des vitamines, il serait peut-être possible d'améliorer nos résultats.

(*) Séance du 13 mars 1961.

[1] R. SNOW, *Proc. Roy. Soc.*, B, 108, 1931, p. 305.

[2] E. HUGON, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1334.

ANTHROPOLOGIE. — *Les lois de la croissance postnatale.* Note (*) de MM. **Georges Olivier** et **Henri Pineau**, présentée par M. Jean Piveteau.

Dans une Communication antérieure ([1]) nous avons étudié les lois de la croissance prénatale chez l'Homme. Retenons les mêmes principes pour l'analyse de la croissance postnatale : l'utilisation du facteur « temps » comme un caractère des êtres, ce qui nous permet d'étudier la croissance pure et d'établir les relations directes entre la taille et l'âge.

1. A la période prénatale tardive (ou fœtale), la croissance est une fonction logarithmique de l'âge. Or ce type de relation se poursuit sans rupture après la naissance et pendant un laps de temps plus ou moins long selon les parties du corps considérées. Jusqu'à 1 an 1/2 ou 2 ans, la stature et ses composantes (buste et membres inférieurs) prolongent la croissance fœtale. En utilisant les diverses données publiées par différents auteurs, et en tenant compte dans l'âge des 9 mois utérins ([2]), nous trouvons un coefficient de corrélation particulièrement élevé en coordonnées semi-logarithmiques, tant pour les garçons que pour les filles (en moyenne $r = 0{,}999$). Cette transformation est la meilleure et la corrélation diminue en coordonnées doublement logarithmiques (en moyenne $r = 0{,}985$).

Pour ce premier stade, la loi de croissance est

$$\text{Log}(\text{Age} + 9 \text{ mois}) = 0{,}0150 \text{ Stature} + 0{,}1843$$

(âge en mois civils, stature en centimètres).

Si l'expression de la loi est la même que dans la période fœtale, les paramètres sont légèrement différents, car la première est établie sur des mesures de fœtus morts, la seconde sur des enfants vivants : on ne peut donc pas raccorder exactement les deux courbes. Il est remarquable que ce type de croissance « circumnatal » ne comporte pas de discontinuité lors de la naissance, mais que la rupture se produise entre 1 an 1/2 et 2 ans, lorsque la marche est installée et que la croissance du système nerveux périphérique est achevée.

2. Si l'on étudie les tables de croissance utilisées en France (garçons de Thionet et Aubenque), lesquelles débutent à l'âge scolaire (5 ans 1/2), on constate que la meilleure transformation linéaire de la courbe est obtenue à l'aide de coordonnées doublement logarithmiques. On obtient en effet un coefficient de corrélation pratiquement égal à 1 ($r = 0{,}9999$), très supérieur à celui obtenu par toute autre transformation. Ce type de croissance n'est valable que jusqu'à la période prépubertaire (12 ans chez ces garçons, 10 ans chez les filles nord-américaines de Gray et Ayres). Après

ces dates, survient la classique poussée de croissance annonciatrice de la puberté, dont nous ne nous occuperons pas maintenant, mais qui paraît être une caractéristique humaine.

Pour ce stade, la loi de croissance est :

— pour les garçons : Stature = 62,07 $(\text{Age})^{0,337}$;

— pour les filles : Stature = 64,56 $(\text{Age})^{0,337}$.

(âge en années, stature en centimètres). Il serait plus rigoureux d'utiliser l'âge en années + 3/4 (3/4 représentant les 9 mois utérins).

De toutes façons, il s'agit là d'une application des *lois d'allométrie* énoncées par G. Teissier et J. S. Huxley, par extension et introduction du facteur temps. Elles sont utilisables aussi bien pour des enfants précoces que tardifs, avec des paramètres différents (croissances longitudinales publiées par Bayer et Bayley).

3. Essayons de raccorder cette période scolaire avec la fin du stade circumnatal étudié en premier lieu : on trouve un coefficient de corrélation un peu moins élevé, en dépit de la plus grande amplitude de variation ($r = 0,998$). Il y a une raison à cela : entre 2 et 5 ans, le buste, centre viscéral, n'a pas tout à fait le même type de croissance que les membres inférieurs. En effet, on a la surprise de constater, dans cet intervalle, que la meilleure transformation est semi-logarithmique. Autrement dit, le type de croissance circumnatal se poursuit au niveau du buste chez l'enfant de moins de 5 ans ($r = 0,98$ en coordonnées semi-logarithmiques, 0,97 en coordonnées doublement logarithmiques). La croissance de la taille-assis ne change de rythme qu'entre 4 et 5 ans. Elle est compensée, dans la stature, par l'influence de la croissance allométrique des membres inférieurs, laquelle débute à 2 ans.

En conclusion : 1° la croissance du nourrisson est une fonction logarithmique de l'âge et ce type de croissance se poursuit jusqu'à 2 ans pour la stature, 5 ans pour le tronc; 2° la croissance de l'enfant prépubère est allométrique et débute plus tôt au niveau des membres inférieurs (2 ans) qu'au niveau du tronc (5 ans); 3° la croissance postnatale des différents segments du corps est donc hétérogène, car les points de rupture ne surviennent pas aux mêmes moments.

(*) Séance du 13 mars 1961.

(1) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 222.

(2) Entre autres, pour ne pas avoir à utiliser logarithme de 0.

ZOOLOGIE. — *Psammostyela delamarei n.g., n.sp., Ascidie intertitielle des sables à Amphioxus.* Note (*) de Mlle FRANÇOISE WEINSTEIN, présentée par M. Louis Fage.

Presque tous les groupes d'Invertébrés marins se sont adaptés à la vie interstitielle dans les sédiments marins sableux littoraux ([1]). Le groupe des Ascidies n'était pas encore connu dans ce monde remarquable. Le but de la présente Note est de décrire la première Ascidie interstitielle incontestable.

Les nombreux spécimens récoltés se trouvent par 5 m de profondeur dans les lentilles de sable à *Amphioxus* très grossier, à la plage des Elmes, et par 18 m dans l'anse du Troc, près de Banyuls-sur-Mer, (Pyrénées-Orientales). Les travaux récents, notamment ceux de Berrill ([2]) permettent d'affirmer leur originalité. Nous décrirons donc le nouveau genre *Psammostyela* n.g., pour recevoir l'unique espèce connue *P. delamarei* n.sp. ([3]).

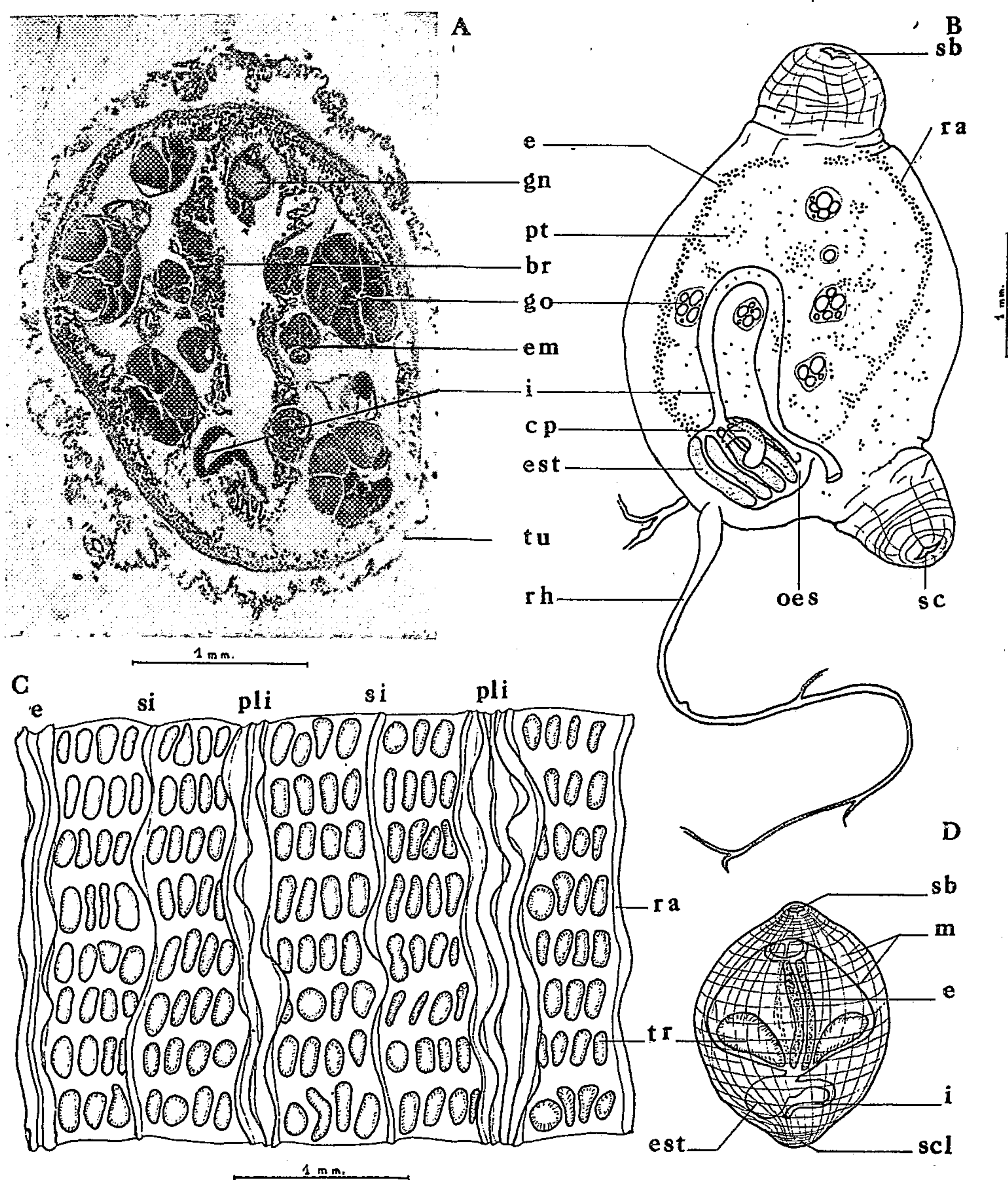
Diagnose du genre. — De la famille des *Styelidæ.* Ascidies libres de très petite taille, à siphons opposés. Plis branchiaux rudimentaires en nombre réduit. Raphé droit et entier. Tube digestif en partie sous la branchie. Nombreux polycarpes sphériques disposés sans ordre des deux côtés du manteau. Ascidies incubatrices, pas de têtards libres.

Diagnose de l'espèce. — Tunique lisse plus ou moins transparente, vêtue de sable uniquement chez les jeunes, prolongée par un long rhizoïde ventral. Deux plis branchiaux rudimentaires de chaque côté. Huit rangées de trémas. Tube digestif comportant un œsophage court, un estomac rayé extérieurement, un cæcum pylorique du côté gauche et une grande boucle intestinale fermée, située à gauche de la branchie. De nombreuses granulations de ptérines dans le manteau, les polycarpes et la branchie.

Remarques sur le développement. — L'embryon est incubé dans la cavité cloacale au contact de la branchie. Le jeune à l'éclosion, immobile, ne mesure que quelques dixièmes de millimètre, et ne présente pas de queue visible. Un gros otolithe persiste jusqu'à un stade avancé. La branchie de la jeune *Psammostyela* comporte d'abord un, puis deux trémas (*fig.* D); chacun se divise par la suite de façon symétrique. Le tube digestif reste longtemps placé sous la branchie. La musculature se développe rapidement, mais les jeunes à tunique adhésive sont incapables de déplacements malgré leur contractibilité.

Les caractères du développement, la mobilité de l'adulte qui se déplace dans le sable par des mouvements péristaltiques, la petite taille, la forme arrondie du corps et même l'absence de coloration, démontrent sans aucun doute possible une adaptation à la vie interstitielle dans un groupe pourtant peu plastique par ailleurs. Ses caractères biologiques, ses adaptations

morphologiques, concordent avec les caractéristiques générales de la faune des sables. Nous essaierons de préciser mieux le développement de cette forme originale.



Psammostyela delamarei n. g., n. sp. A, coupe d'un adulte; B, adulte; C, moitié droite de la branche étalée; D, jeune; br, branchie; cp, cæcum pylorique; e, endostyle; em, embryon; est, estomac; gn, ganglion nerveux; go, gonade; i, intestin; m, muscles; œs, œsophage; pt, granulations de ptérine; ra, raphé; rh, rhizoïde; sb, siphon buccal; sc, siphon cloacal; si, sinus branchial; tr, tréma; tu, tunique.

(*) Séance du 13 mars 1961.

(1) Cl. Delamare Deboutteville, *Biologie des eaux souterraines littorales et continentales*, Hermann, 1960, 740 pages.

(2) *The Tunicate*, Ray Society, 1950 et nombreux renseignements *in litteris*.

(3) Dédiée à M. Delamare Deboutteville qui nous a aidée à prendre conscience de l'originalité de cette forme.

(Laboratoire Arago, Banyuls-sur-Mer.)

ENTOMOLOGIE. — *Cycle évolutif d'un parasite de Pucerons,* Aphidius brassicæ (*Hyménoptère* Aphidiidæ). Note (*) de M. **Gérard Broussal**, transmise par M. Albert Vandel.

Aphidius brassicæ est un Hyménoptère *Aphidiidæ*, parasite des pucerons vivant sur les crucifères, et principalement de *Brevicoryne brassicæ*, puceron cendré du chou.

Les générations de cet Hyménoptère se succèdent sans interruption tous les 15 jours, depuis le mois de mars jusqu'au mois de novembre.

Pendant la mauvaise saison, le parasite hiverne à l'intérieur des pucerons momifiés, à l'état de larve (prénymphe) et son émergence est retardée jusqu'à l'apparition des premiers beaux jours; nous dénommons cette génération qui subit un arrêt de développement : Première génération de printemps.

Les résultats qui vont suivre ont été obtenus en utilisant comme hôte *Brevicoryne brassicæ*, et les élevages ont été maintenus au laboratoire à une température de + 20° C.

a. Imago. — Les mâles paraissent capables de s'accoupler dès leur éclosion.

Les femelles dès leur émergence sont capables de pondre, qu'elles soient fécondées ou non.

La longévité des adultes est courte, elle ne dépasse pas en moyenne 13 jours.

b. Œuf et développement larvaire. — L'œuf, déposé dans la cavité générale de l'hôte, est de très petite taille.

Il subit une augmentation de volume minime après 24 h d'incubation.

Après 36 h, l'œuf s'est arrondi, son augmentation de volume est déjà considérable, il est alors facile de suivre le développement de l'embryon à travers le chorion qui est très fin et transparent.

Après 48 h, l'embryon enroulé en spirale à l'intérieur du chorion est nettement visible, en raison de l'absence de vitellus, et montre un début de métamérisation.

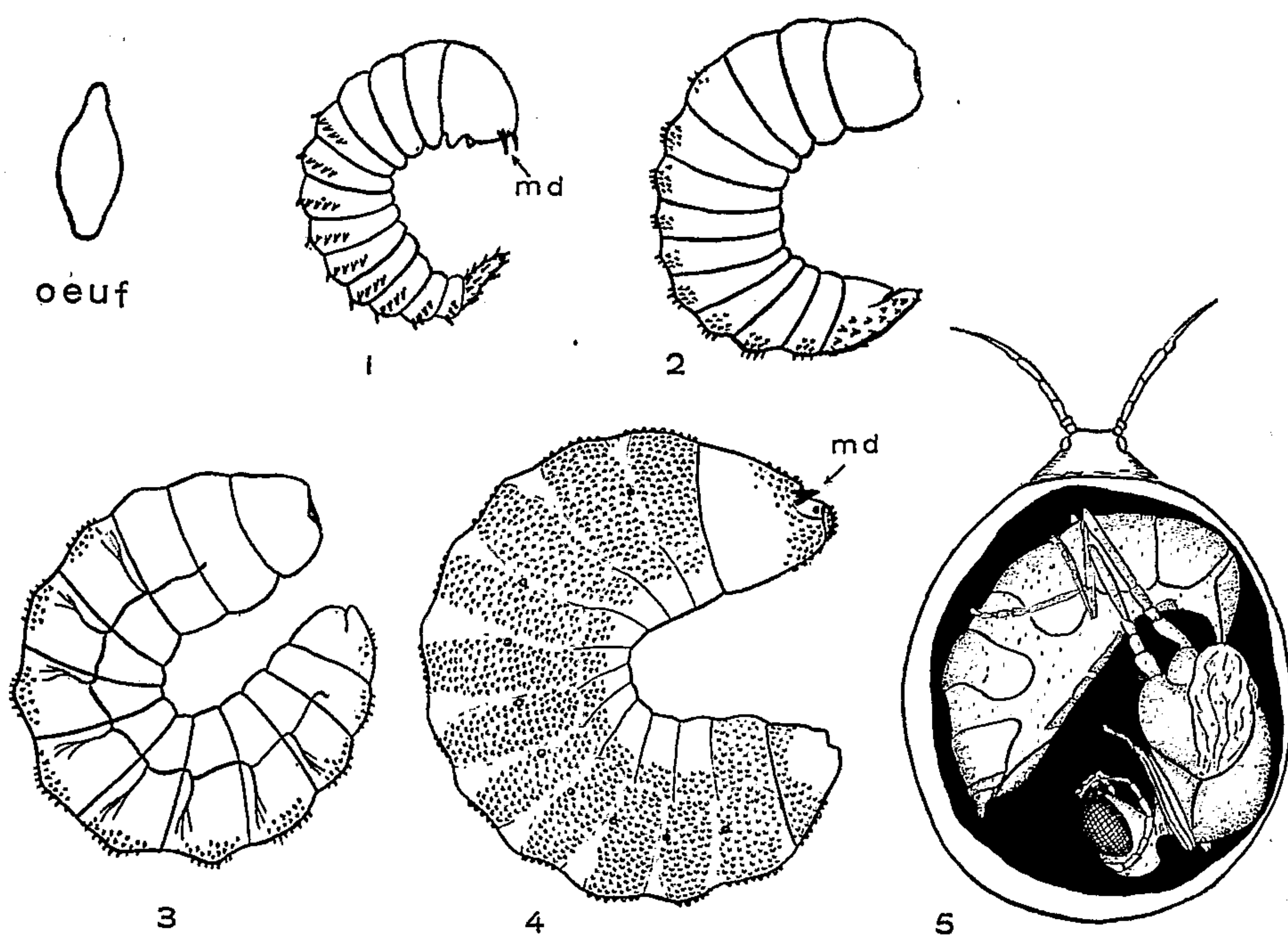
Le troisième jour on aperçoit très bien la jeune larve qui déchire bientôt le chorion et se trouve libérée dans la cavité générale de son hôte.

Notons que la durée du développement embryonnaire varie suivant que l'œuf a été pondu dans un très jeune puceron ou dans un adulte.

La larve primaire (durée du stade : 3 à 4 jours). — La jeune larve (*fig.* 1) est caractérisée par de fortes mandibules, par un appendice caudal épineux et par deux processus digitiformes placés ventralement à la base de la

capsule céphalique. Seuls les neuf segments abdominaux possèdent chacun une rangée de soies en forme de dents de peigne implantée dans leur région médiane.

La larve secondaire (durée du stade : 1 à 2 jours) (*fig.* 2). — La larve secondaire se différencie morphologiquement de la larve primaire par une régression importante des pièces masticatrices et l'apparition d'un appareil buccal vermoïde typique, sans aucun élément différencié. Les processus digitiformes de la capsule céphalique ont disparu, l'appendice caudal encore bien différencié est épineux. L'ornementation consiste en épines



disposées irrégulièrement en petites plages sur la face dorsale de chacun des segments abdominaux et du troisième segment thoracique.

La larve tertiaire (durée du stade : 1 jour) (*fig.* 3). — Son appareil buccal est toujours du type vermoïde, l'ornementation est comparable à celle de la larve secondaire. En outre le système trachéen est nettement visible, mais il y a une régression très importante de l'appendice caudal.

La larve quaternaire (ou prénymphe) (*fig.* 4). — La larve quaternaire est morphologiquement très différente des trois stades antérieurs. Il y a réapparition des mandibules qui sont plus épaisses et robustes que dans le stade primaire, les mx 1 et les mx 2 sont à l'état de traces. On distingue en outre nettement neuf paires de stigmates. Chaque segment est pourvu de nombreux petits tubercules. Cette larve provoque rapidement, généralement après 24 h, la mort du puceron et tapisse la cavité de son hôte de soie. A l'intérieur de ce cocon, la larve séjourne encore un jour et demi puis rejette son méconium et se transforme en nymphe.

Ainsi l'évolution larvaire se caractérise par une réduction de l'appendice caudal qui, important au premier stade, régresse au cours des deux stades suivants pour disparaître complètement au stade IV. Les pièces buccales subissent dans le même temps une curieuse évolution : la larve primaire et la larve du stade IV sont pourvues de fortes mandibules tandis que les deux stades intermédiaires sont typiquement vermoïdes.

La nymphe a toujours, dans le corps du puceron, la position indiquée sur la figure 5. La nymphose a une durée de quatre jours et demi, l'adulte sort par une ouverture circulaire en forme de clapet mobile pratiquée à travers le cocon soudé au tégument momifié de l'hôte.

Grâce à ce cycle très court (de l'ordre de 15 jours), la multiplication d'*Aphidius brassicæ* est rapidement intense, et assure une limitation efficace de la pullulation des Aphides.

(*) Séance du 13 mars 1961.

(*Laboratoire d'Entomologie, Faculté des Sciences, Toulouse.*)

CYTOLOGIE. — *Existence d'inclusions d'ultrastructure fibrillaire dans le macronucleus de certaines souches de* Paramecium caudatum *Ehr.* Note (*) de MM. **Émile Vivier** et **Jean André**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Le macronucleus des Paramécies de certaines souches contient des inclusions constituées de faisceaux de fibres protéiques dont la signification physiologique est inconnue.

L'ultrastructure du macronucleus des Paramécies a déjà fait l'objet d'assez nombreux travaux ([2]), ([3]), ([4]), ([5]), ([6]), ([9]), ([12]), ([13]). On y a décrit deux sortes de granules osmiophiles au sein d'une substance fondamentale claire : les uns, très nombreux, et de diamètre variant de 0,1 à 0,2 μ, les autres, peu nombreux et plus gros, dont la taille est de l'ordre du micron. Les premiers sont considérés comme l'homologue de la chromatine des Métazoaires, les seconds sont assimilés aux nucléoles.

Nous avons examiné l'ultrastructure des macronoyaux de *Paramecium caudatum* appartenant à diverses souches de la variété II (types sexuels C et D) ([14]) après application de la technique banale (acide osmique, méthacrylate, coupes ultrafines).

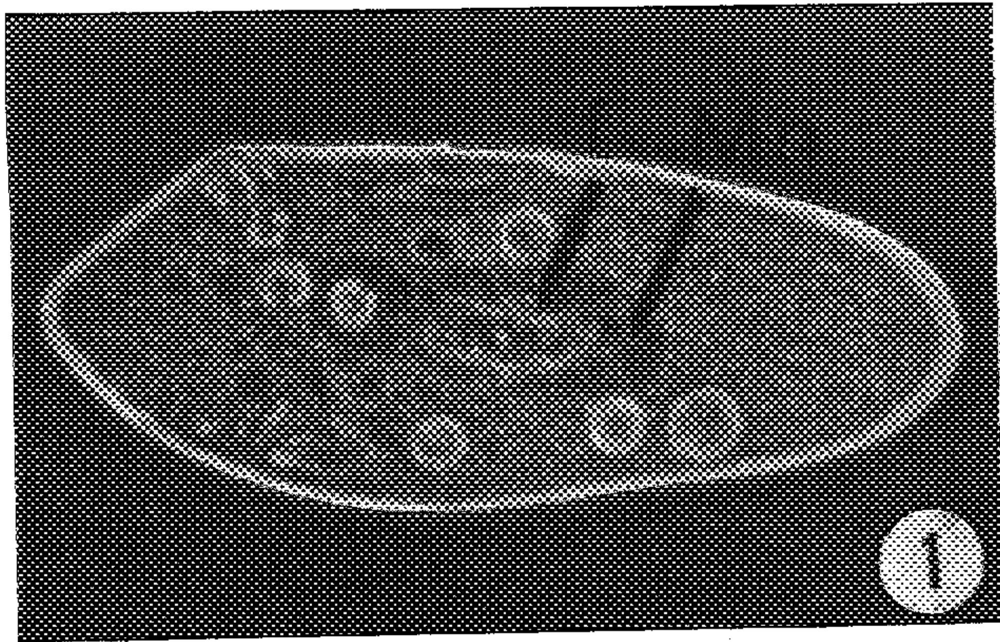
En plus des particules déjà connues, nos examens ont révélé l'existence, chez ces individus, de volumineuses inclusions d'ultrastructure fibrillaire (*fig.* 2). Les fibres sont groupées en faisceaux répartis au hasard à l'intérieur du macronucleus. D'un diamètre variant de 1 à 2 μ, ces faisceaux ont un parcours irrégulier; ils confluent parfois de diverses orientations en très gros amas (5 à 10 μ). A l'intérieur d'un faisceau, les fibres sont parfois fortement tassées, donnant en coupe transversale des figures en hexagone centré (*fig.* 5). Mais le plus souvent, l'organisation est plus lâche, le parcours des fibres vaguement onduleux, et leur parallélisme n'est qu'approximatif. Les fibres ont un diamètre d'environ 250 Å et une longueur difficile à évaluer à cause de la minceur des coupes, mais certainement grande : beaucoup d'entre elles peuvent être suivies sur plus de 2 μ (*fig.* 4). Elles présentent souvent de faibles alternances claires et sombres laissant présumer l'existence d'une périodicité longitudinale, trop peu nette toutefois pour pouvoir être mesurée efficacement (*fig.* 4).

Explication des figures.

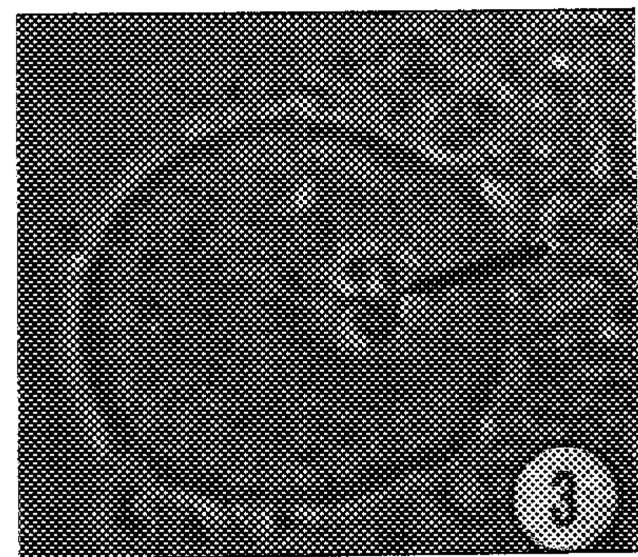
Fig. 1. — Paramécie *in vivo* (contraste de phase). Mn, macronucleus; f, formations fibrillaires intramacronucléaires. (G × 350.)

Fig. 2. — Vue d'ensemble du macronucleus. (G × 12 000.)

Fig. 3. — Macronucleus isolé par éclatement (contraste de phase). Remarquer les petits grains noirs considérés comme nucléoles et les formations fibrillaires (flèche). (G × 700.)



2



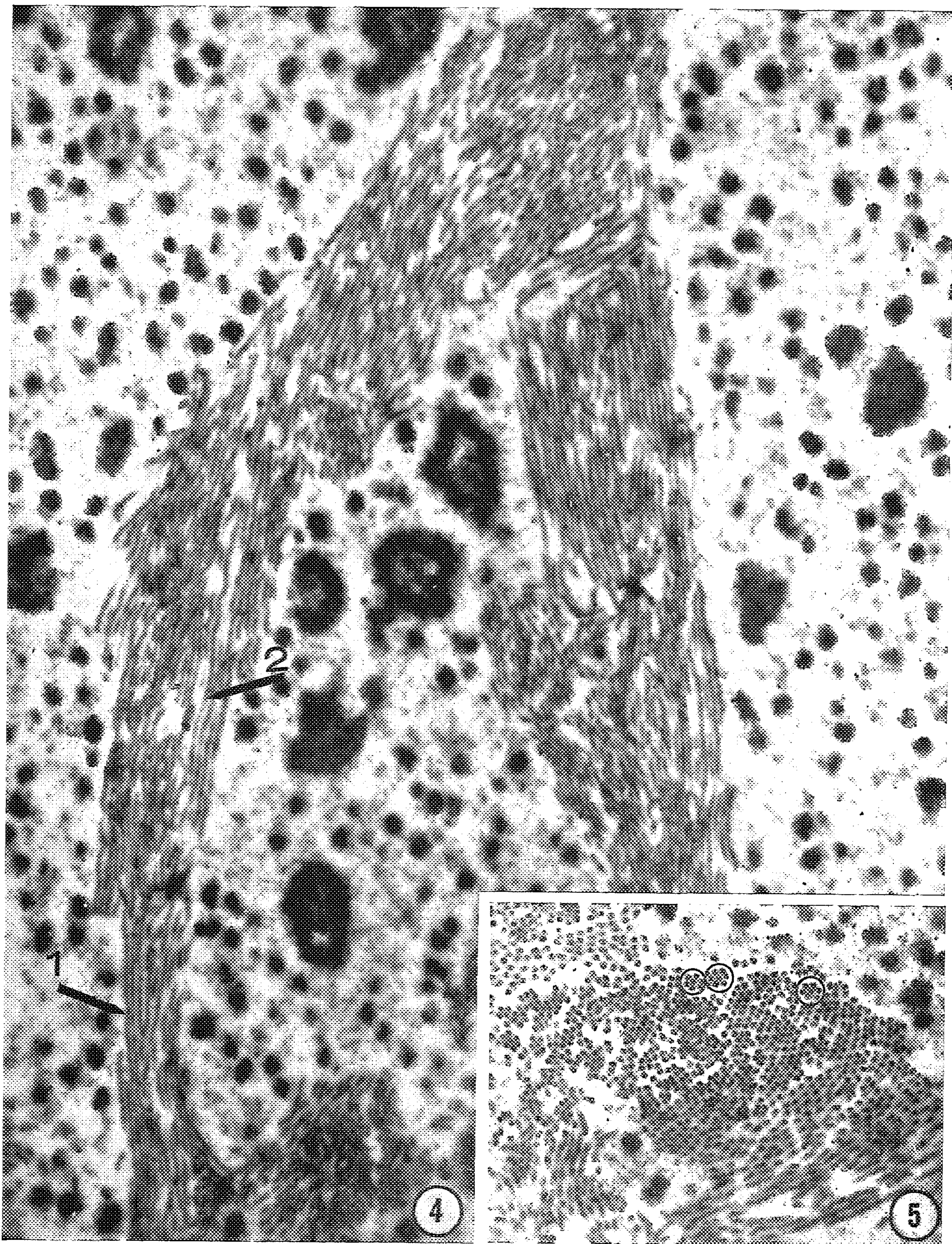

1
2
4
5

Fig. 4. — Coupe longitudinale de deux faisceaux fibrillaires. La fibre 1 et la fibre 2 sont visibles respectivement sur 2 et 1,6 μ. (G × 31 000.)

Fig. 5. — Coupe transversale. La disposition en hexagones centrés est plusieurs fois visible. (G × 31 000.)

La taille et la localisation de ces formations nous ont permis de les assimiler à des structures que nous avions déjà remarquées au microscope ordinaire, aussi bien *in vivo* (*fig.* 1 et 3) qu'en préparation fixées. Elles prennent l'hématoxyline, mais elles sont, par contre, éosinophiles quand on utilise le glychémalun-éosine; elles se teintent en jaune brunâtre ou en bleuâtre par le bleu polychrome; elles prennent enfin le vert lumière.

Dans le but de préciser leur nature cytochimique, nous avons effectué des colorations spécifiques. Si la réaction de Feulgen, franchement négative, ne laisse aucun doute, il n'en est pas de même de la coloration de Brachet dont l'action n'est pas constante : ces formations sont colorées en rose, mais avec de notables variations d'intensité; cette pyroninophilie irrégulière, toutefois, persiste intégralement après l'action de la ribonucléase (action contrôlée sur le cytoplasme environnant et les bactéries des vacuoles alimentaires), et n'est donc pas due à la présence d'acide ribonucléique (ARN), résultat corroboré par la coloration au bleu de toluidine. Les essais au noir Soudan et au PAS étant négatifs, nous avons étudié l'action de quelques réactifs des protéines. Les réactions de Millon, de la ninhydrine et du biuret ne donnent pas d'indications suffisamment claires pour permettre de tirer des conclusions. Par contre, le bleu de bromophénol mercurique colore intensément nos formations fibrillaires. On sait que la spécificité de ce colorant pour les protéines a quelquefois été mise en doute, mais il ne semble pas que ce soit ici le cas, car la réaction xanthoprotéique est, elle aussi, nettement positive, et nous amène à conclure à la nature protéique de nos inclusions fibrillaires. Étant donné leur localisation intranucléaire, il convenait de rechercher s'il ne s'agissait pas de protéines basiques, et nous avons effectué la coloration d'Alfert ([1]) au vert rapide : cette coloration est négative.

La présence de fibres dans le macronucleus de Ciliés a déjà été signalée. Kimball ([7]) décèle, à la limite de résolution du microscope ordinaire, de nombreux filaments chez *Paramecium aurelia*; il les interprète comme des chromosomes. La centrifugation permet à Seshachar ([11]) d'obtenir des fibres Feulgen + chez d'autres Ciliés. Puis, utilisant le microscope électronique, Rudzinska ([10]) décrit chez *Tokophrya infusionum* des corps à arrangements hexagonaux qui, là encore, sont Feulgen +. Les faisceaux de filaments que nous rapportons ici sont donc d'une nature différente de celle des inclusions déjà signalées pour les Ciliés. Ils peuvent morphologiquement être rapprochés des faisceaux décrits tout récemment par Pochon-Masson ([8]) dans les cellules salivaires de la larve d'Abeille. Mais, à la différence de ces derniers, ils paraissent topographiquement comme

cytochimiquement sans rapport avec les amas chromatiniens. Ce sont des protéines fibreuses dont le groupement et l'occasionnelle périodicité ne sont pas sans rappeler, dans une certaine mesure, les fibres de collagène. Leur localisation à l'intérieur d'un noyau est assez surprenante. Leur signification physiologique est des plus obscures. Il est évident qu'elles n'ont pas le rôle squelettique joué par les scléroprotéines du cytoplasme de beaucoup de Ciliés. Elles ne sont pas spécifiques d'un type sexuel car nous les avons rencontrées dans toutes les souches de type C et dans certaines souches de type D ([14]). Elles ne paraissent pas constituer un caractère pathologique car les clones où on les rencontre présentent un taux de division et des réactions sexuelles normaux. Enfin, elles existent aussi bien dans les souches jeunes que dans les souches âgées, mais paraissent toutefois plus abondantes dans ces dernières. Peut-être s'agit-il alors d'une sorte de réserve en relation avec un métabolisme élevé ([8]). Quoi qu'il en soit, il convient de souligner leur permanence : nous avons régulièrement vérifié leur présence depuis quatre ans environ.

(*) Séance du 13 mars 1961.

(1) M. Alfert et I. Geschwind, *Proc. Nat. Acad. Sc.* 39, 1953, p. 991-999.
(2) L. H. Breitschneider, *Mikroskopie*, 5, 1950, p. 257-259.
(3) R. V. Dippel et T. M. Sonneborn, *Proc. Ind. Acad. Sc.*, 66, 1957, p. 60.
(4) C. F. Ehret, E. L. Powers et L. E. Roth, *Proc. Soc. Protoz.*, 4, 1953, p. 13.
(5) C. F. Ehret et E. L. Powers, *J. Protoz.*, 1, 1954, suppl. 4-5.
(6) C. F. Ehret et E. L. Powers, *Exp. Cell. Res.*, 9 (2), 1955, p. 241-247.
(7) R. F. Kimball, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 39, 1953, p. 345-347.
(8) J. Pochon-Masson, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 3070.
(9) M. A. Rudzinska et K. R. Porter, *J. biophys. biochem. Cyt.*, 1, 1955, p. 421.
(10) M. A. Rudzinska, *J. biophys. biochem. Cyt.*, 2, 1956, p. 425-430.
(11) B. R. Seshachar, *Congrès Biol. Cell.*, Paris, 1960.
(12) T. M. Sonneborn, *Microb. Gen. Bull.*, 7, 1953, p. 24.
(13) M. Tsujita, K. Watanabe et S. Tsuda, *Cytologia. Intern. J. Cytol.*, 22, 1957, p. 322-327.
(14) E. Vivier, *Ann. Sc. Nat., Zool. Biol. Anim.*, 12e série, 2, 1960, p. 387-506.

(*Institut de Zoologie, Faculté des Sciences, Lille* et *Institut de Recherches sur le Cancer, Laboratoire de Microscopie électronique, Villejuif.*)

CYTOPHYSIOLOGIE. — *Activité sécrétoire de la paroi des artérioles rénales. Démonstration cytologique au cours de l'ischémie rénale expérimentale.* Note de M. **Pierre-Yves Hatt** (1), présentée par M. Emmanuel Fauré-Fremiet.

Au cours d'une étude de l'ischémie rénale expérimentale du lapin, des fragments de la corticale du rein sont examinés au microscope électronique. Sont ainsi mises en évidence des modifications de structure des cellules musculaires lisses artérielles, qui paraissent témoigner d'une activité sécrétoire. Celle-ci ne se localise pas seulement au niveau des cellules glomiques de l'artériole préglomérulaire, comme on le pensait jusqu'à maintenant. Elle porte également sur les cellules musculaires lisses communes de la paroi des artères corticales non différenciées.

Il y a 27 ans, Goldblatt (2) montrait que la pose d'un clamp sur l'artère rénale du Chien entraînait une hypertension artérielle, et la question se pose encore de savoir quelle suite d'événements lie l'ischémie rénale et l'hypertension.

Que cette dernière soit due à la libération, par le rein ischémié, de substances hypertensives, est une quasi-certitude (3), (4), bien qu'il persiste encore à ce sujet quelques opinions contraires (5).

Mais dans quelle portion du néphron et par quel mécanisme ces substances hypertensives naissent-elles? Ni l'histologie, ni l'histochimie n'ont pu le préciser de façon certaine.

Le rôle de l'appareil juxta-glomérulaire de Ruyter-Oberling (6), (7), dans lequel Goormaghtigh (8) voyait le lieu de formation de la rénine, n'est pas encore parfaitement défini, et les récentes démonstrations de l'hypothèse de Goormaghtigh restent encore indécises (9).

Dans le but de préciser les modifications cytologiques apparues dans le rein ischémié, une expérimentation a été entreprise, chez le Lapin, selon la technique de Goldblatt : mise en place d'un clip d'argent assez lâche sur l'artère rénale. La tension artérielle est surveillée régulièrement. Les animaux sont sacrifiés à des dates variables après l'intervention. Des fragments de corticale du rein sont examinés au microscope électronique, selon la technique habituelle.

Les détails de l'expérimentation devant être publiés ultérieurement, le but de cette Note est d'en extraire l'enseignement le plus original :

L'ischémie rénale, chez le Lapin, à condition d'être modérée, c'est-à-dire de ne s'accompagner d'aucune lésion rénale histologiquement démontrable, fait apparaître, au niveau des segments préglomérulaires des artères corticales : artère interlobulaire et artériole afférente, une activité sécrétoire cytologiquement définie.

Les cellules musculaires lisses de la paroi de ces vaisseaux sont le siège d'un gonflement de l'ergastoplasme et de l'appareil de Golgi et d'une

multiplication des mitochondries (*pl.* I, *fig.* 2 et 3). De grosses vacuoles naissent au sein du cytoplasme (*pl.* I, *fig.* 4). Des expansions cytoplasmiques apparaissent à la surface de la cellule (*pl.* II), qu'elles déforment, en hernies, dirigées, soit vers une cellule musculaire lisse voisine, soit vers l'endothélium et la lumière du vaisseau, qu'elles atteignent en traversant la limitante interne.

De tels aspects rassemblent toutes les conditions cytologiques nécessaires à la définition d'une activité sécrétoire active.

Ils atteignent toute la longueur des artères corticales du rein : artère interlobulaire et artère afférente pré-glomérulaire, ils épargnent l'artère efférente post-glomérulaire.

Au niveau de l'appareil juxta-glomérulaire, des signes d'activité sécrétoire sont retrouvés dans les cellules glomiques (*pl.* III); celles-ci, outre le gonflement des sacs ergastoplasmiques et l'apparition de grosses vacuoles intracytoplasmiques, sont le siège d'une hypergranulation franche : le nombre des grains de sécrétion et leur densité augmentant nettement (*pl.* IV).

C'est au niveau de l'appareil juxta-glomérulaire, et, en particulier, du petit groupe de trois à quatre cellules glomiques qui prennent la place des cellules musculaires lisses dans la média de l'artériole afférente, qu'on croyait, jusqu'alors, devoir localiser l'activité sécrétoire de la paroi des artérioles rénales. Cette activité était appréciée en fonction du degré de granulation de l'appareil juxta-glomérulaire, qui augmente nettement dans l'ischémie rénale.

L'étude du rein ischémique au microscope électronique montre qu'il faut étendre le phénomène à toute la hauteur de l'artère corticale et aux cellules musculaires lisses communes qui en constituent la paroi.

EXPLICATION DES PLANCHES.

Planche I.

Cellules musculaires lisses artérielles à l'état normal
et au cours de l'ischémie rénale.

Fig. 1. — Lapin normal. Cortex rénal. Cellule musculaire lisse avec ses mitochondries (m) et son appareil de Golgi (G), séparée de l'endothélium (E) par la limitante élastique interne (l. e. i.). (G × 23 000.)

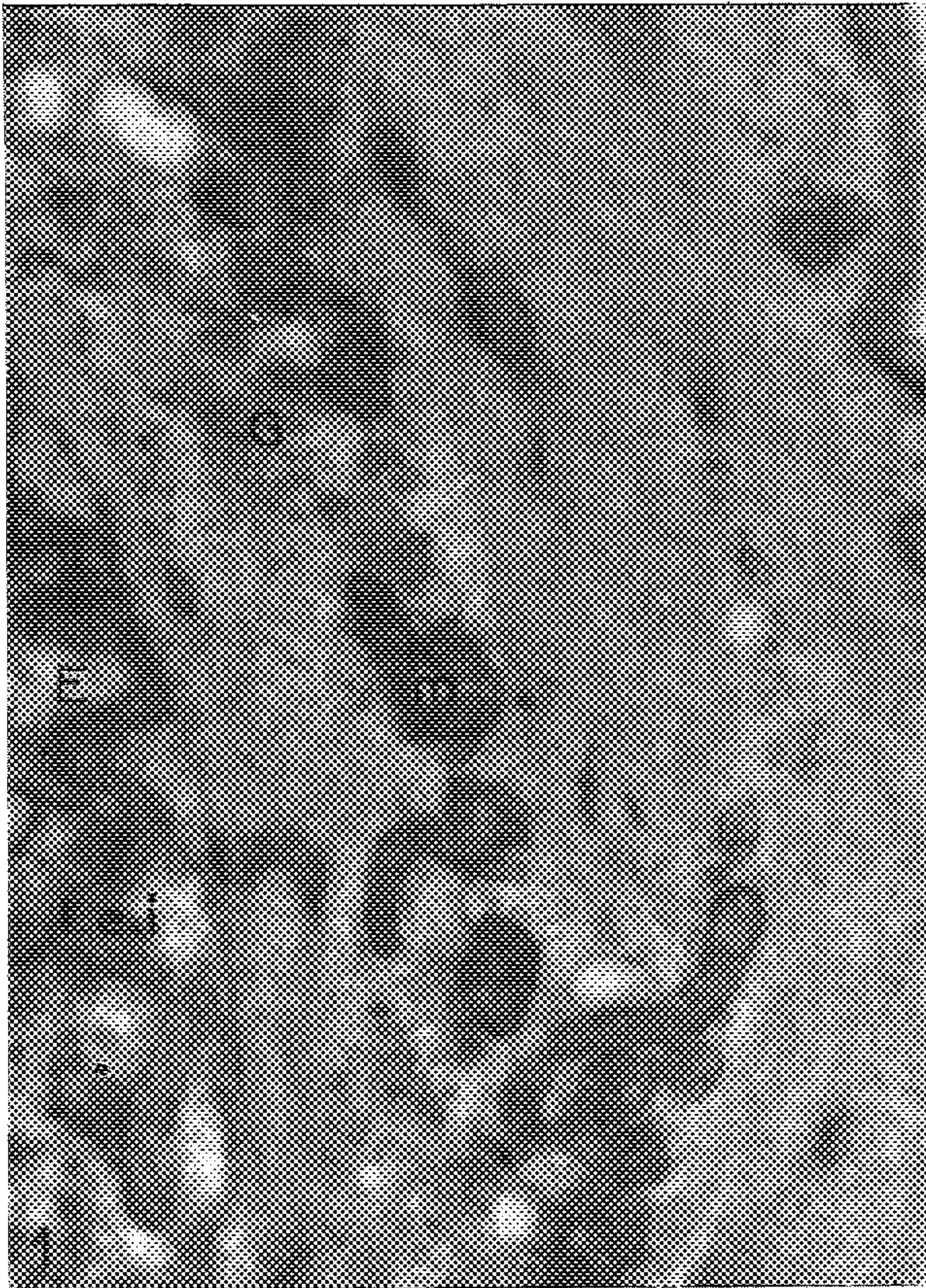
Fig. 2, 3 et 4. — Ischémie rénale au 3e jour. Cortex rénal. Cellules musculaires lisses communes. Noter la dilatation de l'ergastoplasme (Er), la multiplication des mitochondries (m) et l'apparition d'une grosse vacuole (V) intracytoplasmique. (G × 23 000.)

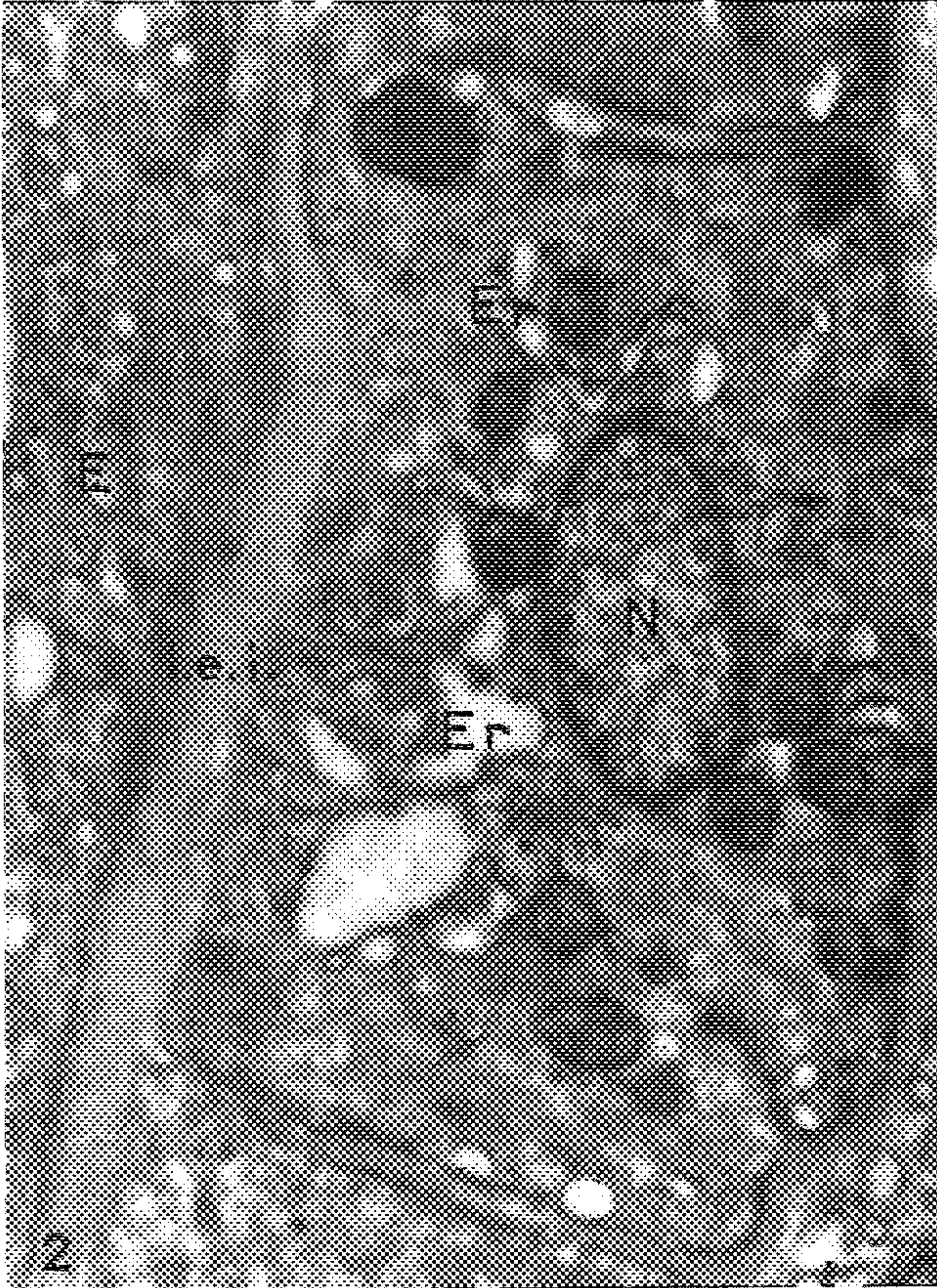
Planche II.

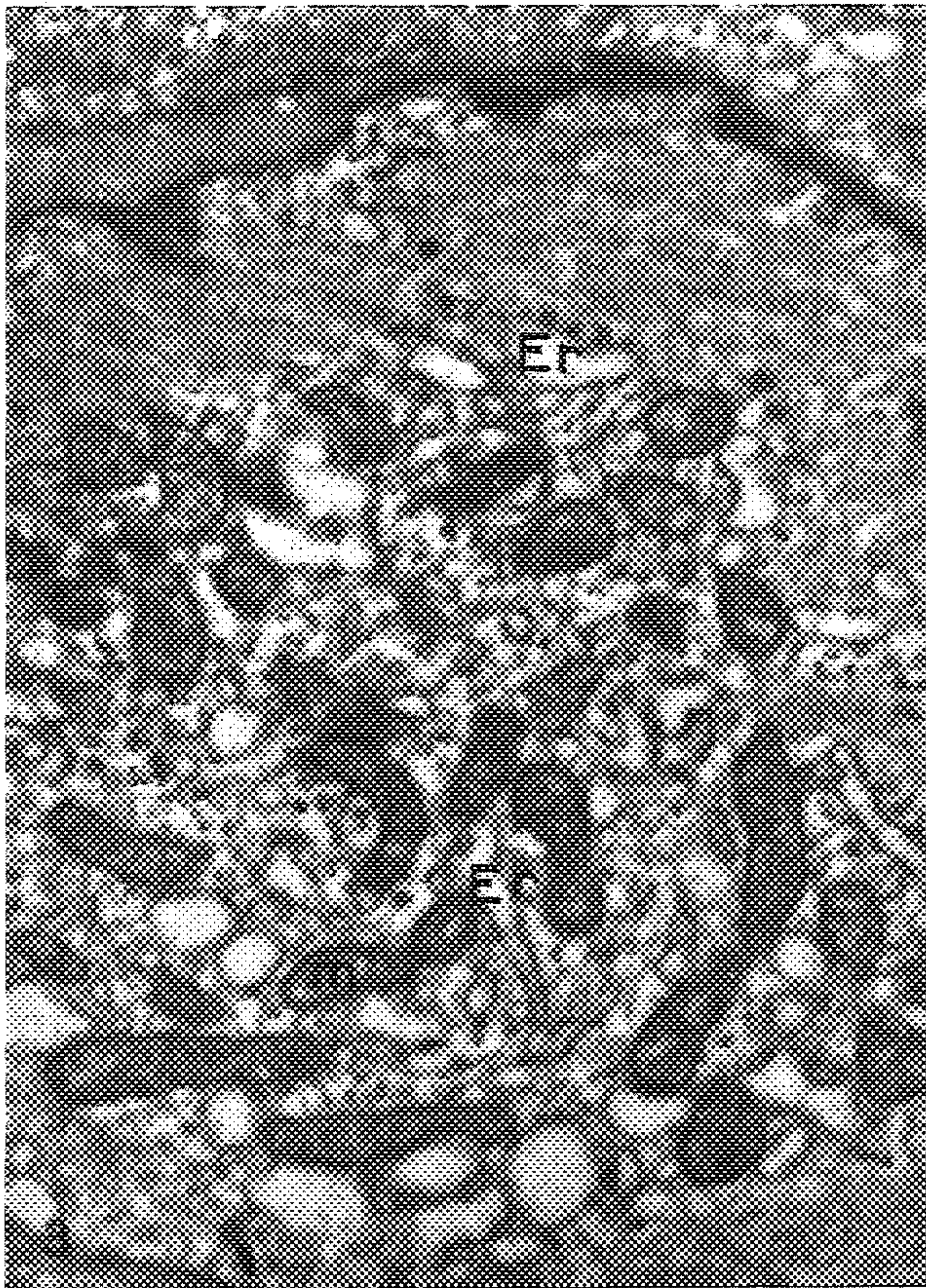
Cellule musculaire lisse en état de sécrétion active.

Ischémie rénale au 3e jour. Cortex rénal. Coupe d'une artère interlobulaire. Noter les deux expansions vacuolaires (V) du cytoplasme : l'une traverse la limitante interne (l. e. i.) vers l'endothélium (E), l'autre pénètre en doigt de gant dans une cellule musculaire lisse voisine qu'elle déforme. (G × 20 000.)

PLANCHE I.







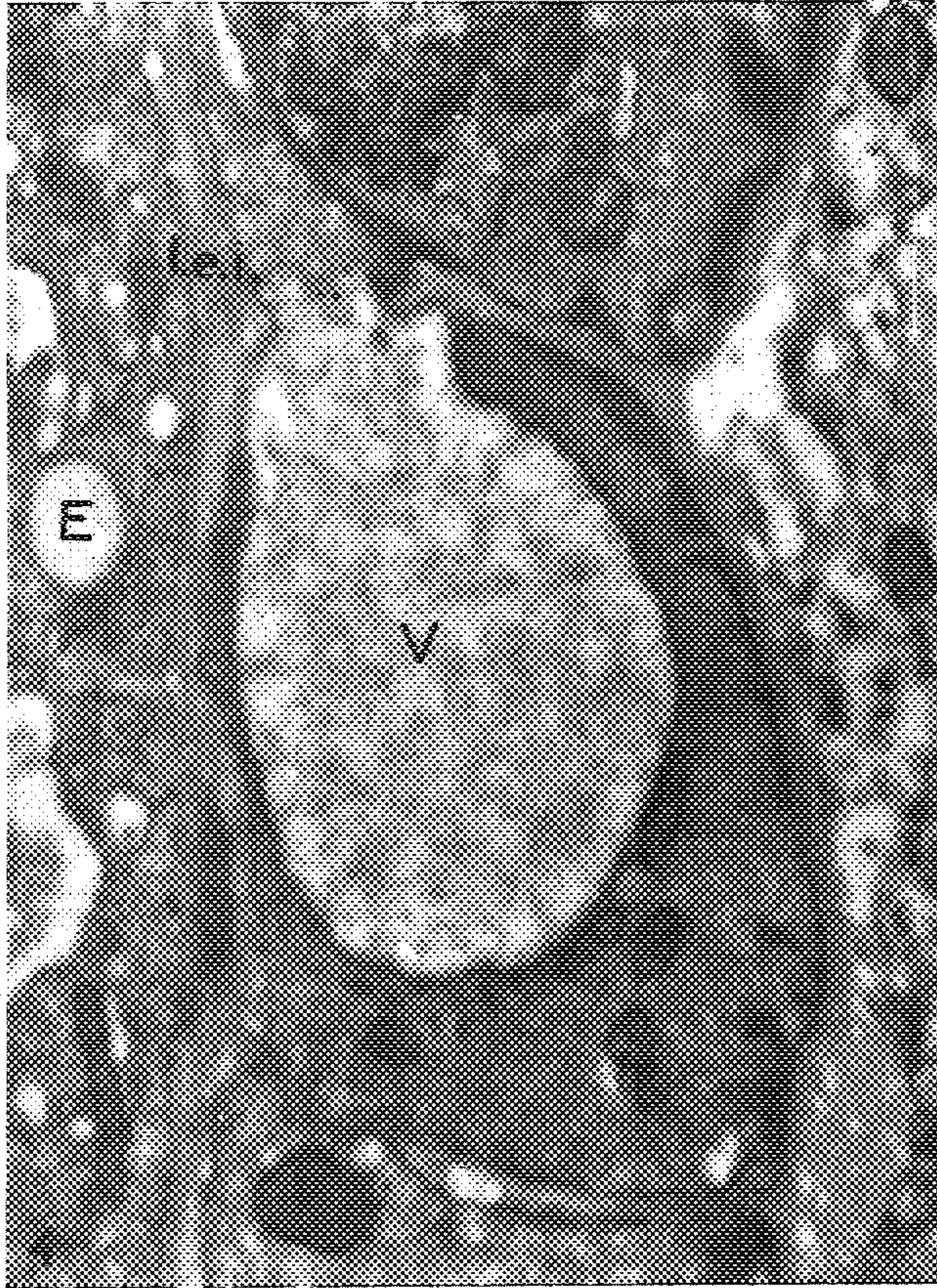


PLANCHE II.

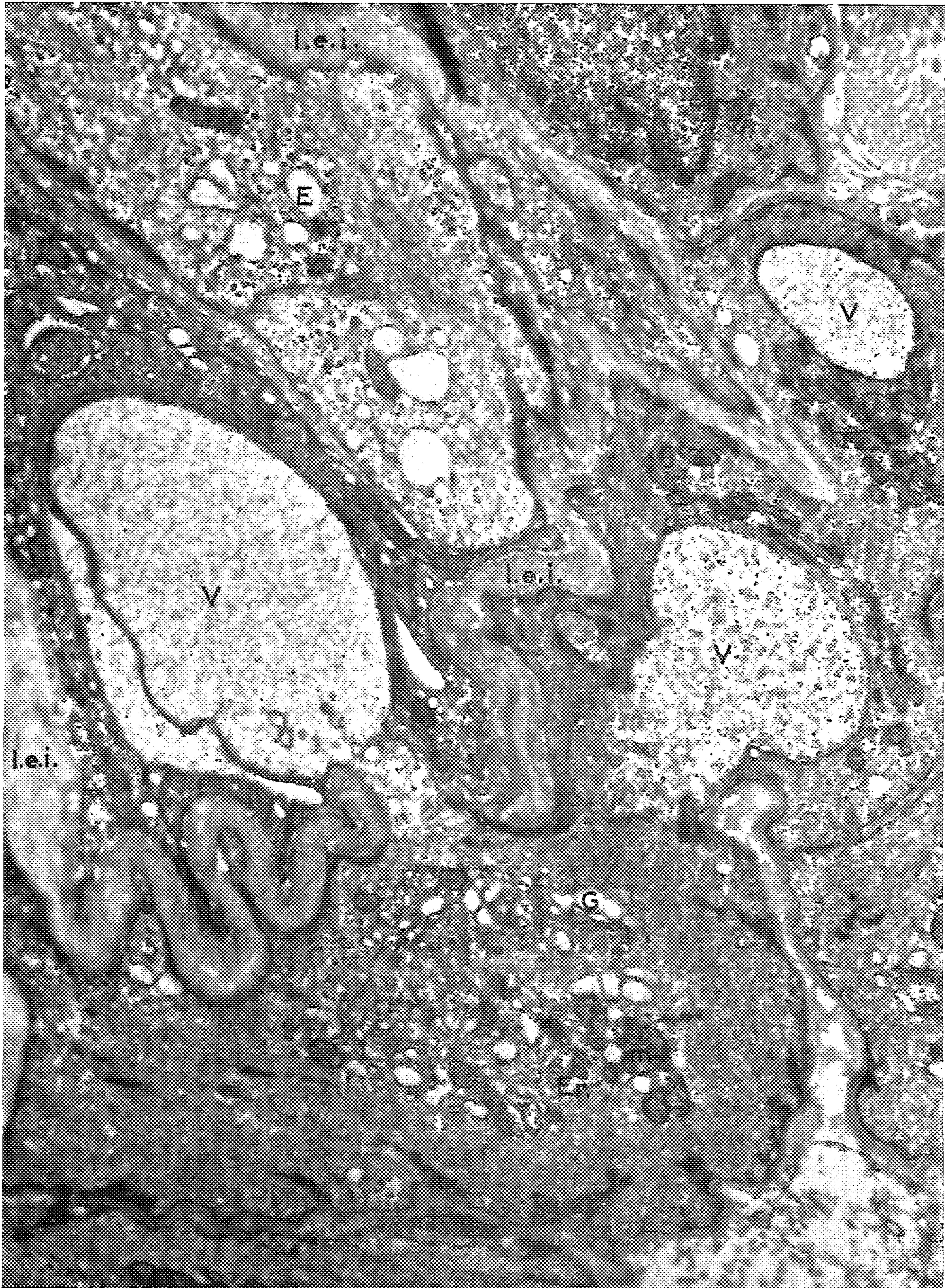


PLANCHE III.



PLANCHE IV.

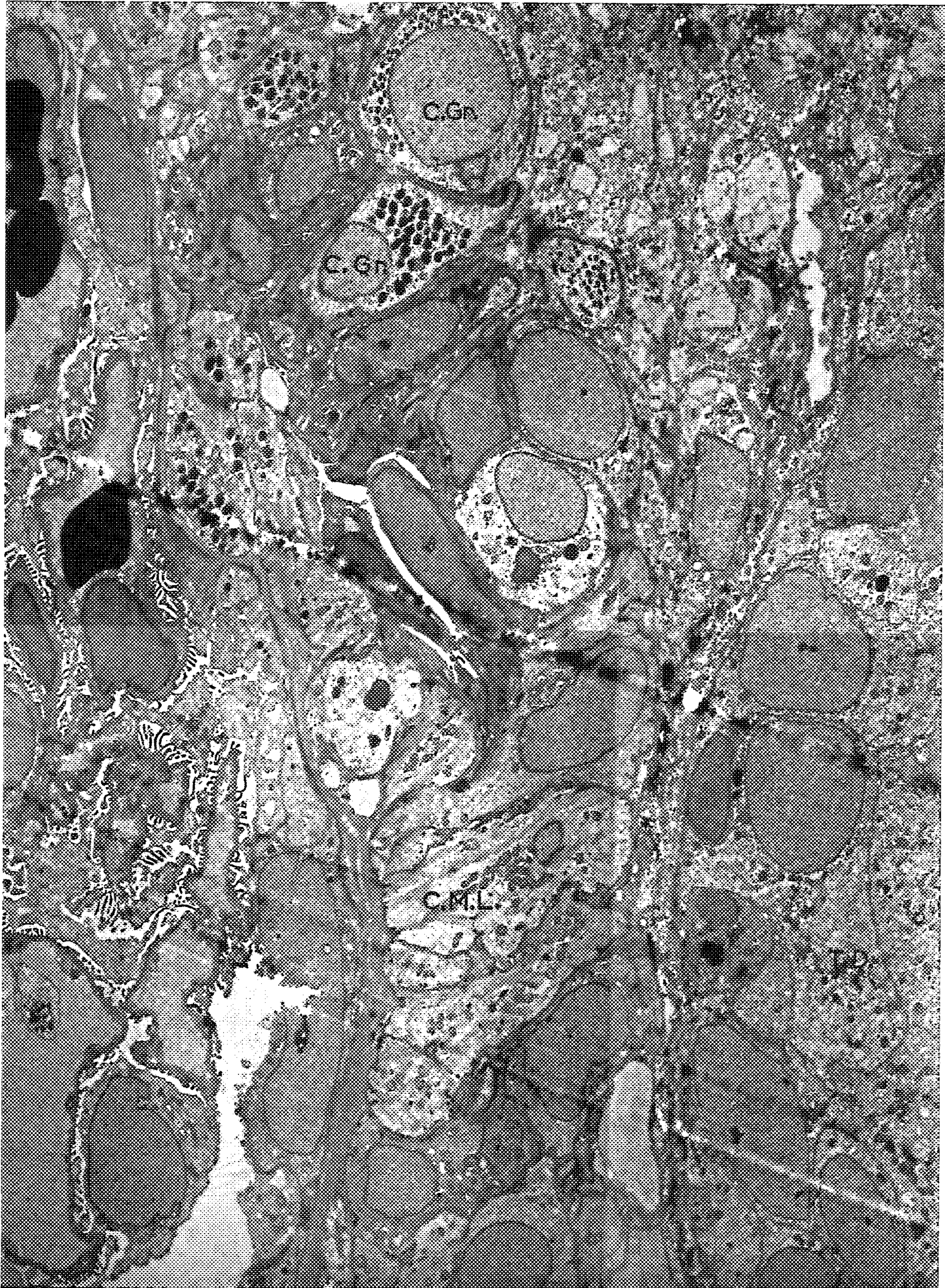


PLANCHE III.

Artériole pré-glomérulaire dont les cellules musculaires lisses et les cellules glomiques sont en état de sécrétion active.

Ischémie rénale au 3e jour. Cortex rénal. Noter les vacuoles (V) intracytoplasmiques et en cours d'excrétion, aussi bien au niveau des cellules à grains (C. Gr.) que des cellules musculaires lisses communes (C. M. L.). (G × 12 500.)

PLANCHE IV.

Artériole afférente et artériole préglomérulaire au 17e jour d'une ischémie rénale.

L'artériole afférente est coupée en long. Noter le gonflement et la clarification des cellules musculaires lisses communes (C. M. L.) qui tendent à prendre un aspect épithélioïde. Le même gonflement apparaît au niveau des cellules à grains (C. Gr.) dont les grains sont anormalement denses. (G × 3 500.)

La seule différence qui existe entre les cellules musculaires lisses communes et les cellules glomiques est l'absence, dans les premières, des grains de sécrétion présents dans les secondes.

Quel est le rôle, dans l'élaboration des substances hypertensives, des unes et des autres? A la discutable responsabilité de l'appareil juxtaglomérulaire dans l'hypertension, sera-t-il possible d'opposer la certitude du rôle de la paroi artérielle non différenciée? Il est prématuré de le dire, bien qu'une précédente étude, au microscope électronique, du rein périnéphritique contribue à notre conviction à ce point de vue (10).

(1) Avec la collaboration technique de Mlle J. Grossetête, aide-technique de l'Institut National d'Hygiène.

(2) H. Goldblatt, J. Lynch, R. F. Hanzal et W. W. Summerville, *J. Exper. Med.*, 59, 1934, p. 347.

(3) E. Braun-Menendez, J. C. Fasciolo, L. F. Leloir et J. M. Munoz, *J. Physiol.*, 98, 1940, p. 283.

(4) I. H. Page et O. M. Helmer, *J. Exper. Med.*, 71, 1940, p. 29.

(5) A. Grollman, E. E. Muirhead et J. Vanatta, *Amer. J. Physiol.*, 157, 1949, p. 21.

(6) J. H. C. Ruyter, *Z. Zellforsch.*, 2, 1925, p. 242.

(7) Ch. Oberling, *Comptes rendus*, 184, 1927, p. 1200.

(8) N. Goormaghtigh, *Arch. Biol.*, 43, 1932, p. 575.

(9) Ch. Oberling et P. Y. Hatt, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 929; *Ann. Anat. Path.*, 5, 1960, p. 441.

(10) P. Y. Hatt et A. Dontcheff, *Arch. Mal. Cœur*, 52, 1959, p. 490.

(Clinique cardiologique de la Faculté de Médecine, Laboratoire de Médecine expérimentale du Collège de France, Laboratoire de Microscopie électronique de l'Hôpital Claude-Bernard.)

PHYSIOLOGIE. — *Transformation de l'astaxanthine en vitamine A chez le Rat albinos : néoformation* in vivo *et* in vitro. Note (*) de M. **René Grangaud**, Mlle **Renée Massonet**, Mmes **Thérèse Conquy** et **Jacqueline Ridolfo**, présentée par M. Robert Courrier.

Chez le Rat carencé, l'administration *per os* de diacétate d'astaxanthine provoque une néoformation de vitamine A décelable au niveau de l'œil. L'expérimentation *in vitro* permet de préciser que cet organe est bien le siège de la transformation enzymatique qui conduit de l'astaxanthine au rétinol.

Chez le Rat albinos carencé en vitamine A, l'astaxanthine (3.3'-dihydroxy-4.4'-dicéto-β-carotène) manifeste une activité électivement anti-xérophtalmique. En effet, l'administration quotidienne de 10 à 15 μg de pigment guérit rapidement les lésions oculaires sans provoquer d'accroissement pondéral qui ne s'observe qu'avec des doses nettement supérieures ([1]) à ([4]). Pour les Poissons cependant, l'astaxanthine est une provitamine A authentique car chez *Gambusia holbrooki*, elle conduit à une néoformation de rétinol décelable en particulier dans la muqueuse intestinale ([5]), ([6]), ([7]). La confrontation de ces faits suggère que le Rat pourrait avoir conservé au niveau de l'œil la faculté restreinte de convertir l'astaxanthine en vitamine A. Telle est du moins l'hypothèse qui a été soumise à la sanction expérimentale.

Dans une première expérience, du diacétate d'astaxanthine a été administré à des rats carencés qui ont ensuite été sacrifiés en même temps que des témoins et la vitamine A a été dosée parallèlement dans les yeux de chaque catégorie de sujets. Dans la seconde expérience, les yeux d'animaux carencés ont été divisés en deux lots : le premier a été incubé en présence de diacétate d'astaxanthine, le second a été traité de même, mais sans adjonction de pigment; les concentrations respectives en rétinol ont ensuite été déterminées.

Préparation du diacétate d'astaxanthine. — Les parois des poches stomacales d'*Aristeomorpha foliacea*, Risso, et d'*Aristeus antennatus*, Risso (grosses crevettes rouges de la tribu des Pénéidés) contiennent un chromoprotéide bleu dont le groupement prosthétique est l'astaxanthine ([4]). Après dissection, les poches sont vidées de leur contenu et agitées avec de l'eau distillée où le chromoprotéide se dissout. La solution est alors additionnée de quatre fois son volume d'acétone : l'astaxanthine se détache de sa copule protéique et la solution se colore en rouge orangé. Par addition d'éther de pétrole et d'eau, le pigment passe dans la phase légère qui est séparée et séchée sur sulfate de sodium anhydre. La solution est filtrée sur colonne de magnésie qui est ensuite lavée à l'éther de pétrole, puis avec de l'hexane additionné de 2 vol % d'acétone (élimination des carotènes et

des esters de vitamine A) et enfin avec un mélange de 92 ml d'hexane et de 8 ml d'éthanol (élimination du rétinol). La colonne est alors tronçonnée, la zone pigmentée est immergée dans de la pyridine qui par élution se colore en rouge. La solution concentrée sous pression réduite et sous azote est additionnée d'anhydride acétique (XX gouttes/ml). Après 9 h à la température ambiante, le diacétate est repris par l'éther de pétrole. La solution est lavée, séchée et chromatographiée sur alumine. La colonne est traitée comme celle de magnésie. La solution pyridinique finalement obtenue est additionnée d'éther de pétrole et d'eau. La phase légère est séparée, séchée et concentrée. Le résidu est repris par la pyridine chaude, additionné d'un tiers de volume d'eau et abandonné 24 h à 0° C. Le précipité cristallin est purifié par deux recristallisations.

PROTOCOLES ET RÉSULTATS. — *a. Expérience* in vivo. — 18 rats Wistar, pesant 32 g sont sevrés et soumis au régime de base exempt de facteurs vitaminiques A. Après 40 jours, les signes de carence étant manifestes, les animaux sont partagés en trois lots recevant quotidiennement :

Lot A : régime de base seul; lot B : régime de base + 3 μg de vitamine A ([8]) ;lot C : régime de base + 15 μg de diacétate d'astaxanthine ([8]). Après 20 jours, les animaux sont décapités et les rétines sont prélevées selon ([9]). Les résultats des dosages de vitamine A effectués selon ([1]) sur l'insaponifiable de l'ensemble des rétines de chaque lot sont :

Lot A : traces; lot B : 1 μg; lot C : 2,1 μg.

b. Expérience in vitro. — 12 rats carencés dans les mêmes conditions que les précédents sont décapités au 40e jour. Dans deux petits sacs de collodion, on introduit 1 ml de sérum sanguin frais et 1 mmole d'α-tocophérol dispersée dans 1 ml d'eau. Dans l'un des sacs, on place les yeux droits de six des sujets et les yeux gauches des six autres (lot I); dans le deuxième sac, on introduit les 12 yeux restants (lot II) et 1 mg de diacétate d'astaxanthine en dispersion dans 1 ml de Tween 80. Les sacs sont immergés dans une solution tamponnée de Krebs-Ringer et maintenus à l'étuve à 37° C pendant 12 h. Le dosage de la vitamine A effectué sur l'insaponifiable de la totalité des yeux de chaque lot fournit les valeurs suivantes :

Lot I : 0,75 μg; lot II : 1,65 μg.

Discussion. — L'étude spectrophotométrique de la solution de pigment avant chromatographie ne révèle ni vitamine A, ni carotène. Si des traces de ces substances avaient cependant échappé à l'examen, elles seraient éliminées par les lavages des colonnes pratiqués dans ce but selon ([10]). La recristallisation du diacétate d'astaxanthine constitue enfin une dernière purification. Le contrôle suivant exclut d'ailleurs l'interférence d'une impureté : dans les mêmes conditions que celles de l'expérience *in vitro*, deux lots de fragments d'intestin de rats carencés ont été incubés en présence, l'un de β-carotène, l'autre de diacétate d'astaxanthine. Une néoformation de vitamine A été constatée uniquement dans le premier lot.

Ainsi, dans les conditions expérimentales décrites, *in vivo* comme *in vitro*, la vitamine A néoformée et décelée dans l'œil ne peut être due qu'à la transformation de l'astaxanthine. Des expériences complémentaires tenteront de préciser si, comme cela est vraisemblable, c'est la rétine qui effectue la conversion enzymatique.

Conclusion. — Les résultats enregistrés vérifient l'hypothèse de travail qui a dicté ces expériences : chez le Rat albinos carencé en vitamine A, l'administration de diacétate d'astaxanthine provoque une néoformation de rétinol au niveau de l'œil. L'expérimentation *in vitro* aboutit à la même constatation et localise en outre au tissu oculaire le siège de la réaction.

(*) Séance du 13 mars 1961.

(1) R. GRANGAUD et Mlle R. MASSONET, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 568.

(2) R. GRANGAUD et Mlle R. MASSONET, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1319.

(3) R. GRANGAUD, *Thèse de Doctorat ès sciences physiques*, Lyon, 1950.

(4) Mlle R. MASSONET, *Thèse de Doctorat ès sciences naturelles*, Lyon, 1958.

(5) R. GRANGAUD et Mlle R. MASSONET, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1087.

(6) R. GRANGAUD, P. VIGNAIS, Mlle R. MASSONET et J. P. MOATTI, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1170.

(7) J. P. MOATTI, *Thèse de Doctorat d'État (Pharmacie)*, Alger, 1959.

(8) En solution dans de l'huile végétale dévitaminée additionnée de 2 % d'α-tocophérol.

(9) J. M. LEWIS, O. BODANSKY, K. G. FALK et G. MC GUIRE, *J. Nutrition*, 23, 1941, p. 351.

(10) S. Y. THOMPSON, J. GANGULY et S. K. KON, *Brit. J. Nutr.*, 3, n° 1, 1949, p. 57.

(*Laboratoire de Chimie biologique, Faculté de Médecine et Pharmacie d'Alger.*)

HISTOPHYSIOLOGIE. — *Influence de la réserpine sur la neurosécrétion hypothalamo-hypophysaire du Ratalbinos.* Note (*) de MM. **Manfred Gabe**, **Herbert Tuchmann-Duplessis** et Mme **Lucette Mercier-Parot**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'administration de réserpine détermine un appauvrissement de la neurohypophyse du Rat en produit de neurosécrétion et accélère la disparition de ce produit lors de la stimulation de l'osmorégulation. Ces faits démontrent l'existence d'une action de la réserpine sur les centres diencéphaliques.

La réserpine, alcaloïde extrait du *Rauwolfia*, est douée de propriétés biologiques très diverses. Hypnotique et sédative, hypotensive, elle ralentit le rythme cardiaque, stimule le péristaltisme intestinal et modifie l'activité du centre thermorégulateur. La ressemblance de certains parmi ces effets et de ceux d'une stimulation diencéphalique devait faire penser à la possibilité d'une action directe de la réserpine sur les centres nerveux (1). Un autre argument en faveur d'une action centrale est apporté par les modifications profondes de l'activité hypophyso-génitale que détermine l'administration de réserpine (2), (3).

Malgré son caractère plausible, cette hypothèse n'a pas encore été étayée de preuves morphologiques et il devait donc paraître opportun de rechercher une éventuelle action de la réserpine sur la voie neurosécrétrice hypothalamo-neurohypophysaire du Rat albinos.

L'expérimentation a porté sur 55 rats mâles de souche Wistar (poids moyen, 270 g), dont 5 témoins. Certains des animaux ont reçu des injections du solvant de la réserpine, d'autres des injections de réserpine. Deux lots de 15 animaux ont servi à explorer les réactions du complexe hypothalamo-neurohypophysaire à une forte sollicitation de l'osmorégulation (injections d'une solution de chlorure de sodium à 2,5 %) chez le Rat normal d'une part, chez le Rat ayant reçu, pendant 10 jours, des injections de réserpine d'autre part. Les doses et la durée des traitements sont précisées dans le tableau I.

Les animaux ont été sacrifiés par inhalation de gaz d'éclairage; les hypophyses ont été prélevées immédiatement après la mort, fixées par le liquide de Halmi, débitées, après inclusion à la paraffine, en coupes sériées frontales et colorées par la fuchsine-paraldéhyde (4), dans des conditions rigoureusement standardisées.

L'examen de la neurohypophyse des rats témoins montre la richesse bien connue en produit colorable par la fuchsine-paraldéhyde. Les données permettent d'affirmer l'absence de variations individuelles importantes. L'injection, à des rats normaux, du solvant de la réserpine ne modifie pas la neurohypophyse.

Après sept injections de réserpine on observe, au contraire, une diminution très nette du produit de neurosécrétion, qui s'accentue encore après 10 injections. Chez les rats qui ont reçu 15 injections, on constate une recharge partielle de la neurohypophyse en produit colorable par la fuchsine- paraldéhyde.

TABLEAU I.

Nombre d'animaux.	Traitement.	Doses quotidiennes.	Durée du traitement (jours).
5...........	Témoins	–	–
3...........	Solvant	0,5 ml	10
2...........	»	»	15
5...........	Solvant + NaCl	{ 0,5 ml 5 }	1
5...........	»	»	3
5...........	»	»	4
5...........	Réserpine	50 μg	7
5...........	»	»	10
5...........	»	»	15
5..........	Réserpine, puis réserpine + NaCl	{ 50 μg 5 ml }	10 + 1
5...........	»	»	10 + 3
5...........	»	»	10 + 4

L'administration de réserpine retentit également sur la réaction de la neurohypophyse lors d'une sollicitation de l'osmorégulation. Chez les rats qui ont reçu des injections de chlorure de sodium et de solvant de la réserpine, la neurohypophyse s'appauvrit en produit de neurosécrétion dans les délais bien connus depuis les travaux d'Ortmann ([5]), ([6]). La diminution est perceptible après administration de 5 ml de solution à 2,5 %, très nette après six injections; après huit injections, la neurohypophyse est pratiquement vidée de produit de neurosécrétion. Chez les rats qui ont reçu, au préalable, 10 injections de 50 μg de réserpine, la neurohypophyse, déjà appauvrie en produit de neurosécrétion, se vide de ce produit dans des délais encore plus rapides. En effet, après administration de 5 ml de solution de chlorure de sodium, les volumineux corps de Herring ont entièrement disparu et l'on ne trouve plus que de rares granules de produit de neurosécrétion. Dès le troisième jour du traitement, le produit de neurosécrétion a pratiquement disparu de la neurohypophyse et cet état se maintient chez les animaux autopsiés après quatre jours de traitement.

Il résulte de ces observations que la réserpine, administrée à des rats normaux, détermine un appauvrissement de la neurohypophyse en produit de neurosécrétion et que l'adjonction de cet alcaloïde à des injections de chlorure de sodium accélére la diminution liée à la sollicitation de l'osmo-

régulation. Ces faits représentent la traduction morphologique d'une action de la réserpine sur le fonctionnement du complexe hypothalamoneurohypophysaire.

Ces effets de la réserpine ne sont probablement pas la conséquence d'une modification de l'équilibre hydrominéral de l'animal; on sait, en effet, que l'alcaloïde du *Rauwolfia* est dépourvu d'effet notable sur la consommation d'eau. Il y a lieu de faire remarquer, d'autre part, que l'appauvrissement en produit de neurosécrétion lié à une sollicitation de l'osmorégulation est toujours passager et que le retour à la normale se produit chez le Rat entre le 10e et le 15e jour, malgré la continuation des injections d'un liquide hypertonique. Or, la diminution du produit de neurosécrétion s'accentue encore chez les rats qui, après dix injections de réserpine, reçoivent des injections de sérum salé hypertonique et cette potentiation des effets représente un argument en faveur d'une action directe sur les noyaux d'origine de la voie neurosécrétrice hypothalamo-hypophysaire.

(*) Séance du 13 mars 1961.

(1) H. J. BEIN, *Pharmacol. Rev.*, 8, 1956, p. 435.
(2) H. TUCHMANN-DUPLESSIS et L. MERCIER-PAROT, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1233.
(3) H. TUCHMANN-DUPLESSIS, *Presse médicale*, 94, 1956, p. 2189.
(4) M. GABE, *Bull. Micro. appl.*, (2), 3, 1953, p. 153.
(5) R. ORTMANN, *Klin. Wschr.*, 28, 1950, p. 449.
(6) R. ORTMANN, *Z. Zellforsch.*, 36, 1951, p. 92.

(*Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés, 105, boulevard Raspail, Paris, 6e et Laboratoire d'Embryologie, Faculté de Médecine.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Action sur le tractus génital du Rat de deux dérivés de la réserpine. Corrélations neuro-endocrines.* Note (*) de Mme **Thérèse Feyel-Cabanes**, présentée par M. Robert Courrier.

La 6-méthylréserpine et la 10-chlorodéserpidine exercent, à doses équi-neuro-dépressives, la même action sur le tractus génital du Rat mâle et femelle. L'étude des effecteurs des hormones sexuelles permet de constater que les doses fortement neuro-dépressives de ces alcaloïdes assurent, chez la femelle, une réponse du type lactation; les doses modérément neuro-dépressives produisent, par contre, une réponse du type gestation. Le rapport d'activité pondérale de ces dérivés de la réserpine, sur les structures considérées, est de 1 à 100. Il est permis de supposer que cette différence d'activité est liée à la structure chimique.

Le problème des corrélations neuro-endocrines paraît susceptible de recevoir actuellement de fructueux développements grâce à l'étude de corps nouveaux. Les recherches que nous poursuivons depuis quelque temps à l'aide de dérivés de la réserpine, obtenus par synthèse totale (1), nous ont permis de préciser, chez le Rat, certains points des relations entre l'activité neuro-dépressive de ces corps et leur action sur l'axe hypophysogonadique.

Dans de précédentes Communications (2), nous constations que les propriétés hormonales de la 6-méthylréserpine, de la 10-chlorodéserpidine et de la 10-méthoxydéserpidine paraissaient liées à leur activité neuro-dépressive, la 10-méthoxydéserpidine ayant perdu, tout à la fois, aux doses étudiées, ses propriétés neuro-dépressives et hormonales pour ne conserver de la réserpine que la propriété hypotensive (3). Pour éliminer l'hypothèse d'une influence de la structure chimique sur la qualité de la réponse hormonale, observée au niveau du tractus génital du Rat mâle et femelle, nous avons étudié l'action de doses croissantes ou décroissantes de 10-chlorodéserpidine (R. 616) et de 6-méthylréserpine (R. 738) en relation avec l'activité neuro-dépressive de ces corps appréciée sur le test de la ptose des paupières.

Matériel et méthodes. — Nos observations ont été poursuivies sur des Rats mâles et femelles adultes de 150 à 200 g; les rats femelles étaient vierges et le traitement commencé le jour de l'œstrus; un déciduome expérimental était créé par passage d'un fil dans une corne utérine 96 h après le début du traitement qui durait dix jours; les rats mâles ont été traités pendant 10, 25 ou 30 jours; à l'autopsie, les organes ont été prélevés, pesés et fixés selon les techniques usuelles; l'activité neuro-dépressive a été appréciée sur le test de la ptose des paupières notée de 1/4 à 4/4, cette notation étant faite indépendamment par plusieurs observateurs; chaque essai a porté sur 10 animaux.

Résultats et discussion. — Les résultats obtenus sont résumés dans les tableaux I et II ci-après.

TABLEAU I.

Fréquence des différentes réponses observées sur les récepteurs vaginaux et mammaires des rattes soumises à des doses variées de R. 738 *et de* R. 616.

Traitement	Dose quotidienne (μg pour 100 gR.).	Ptose des paupières.	Epith. vaginal. Gestation.	Epith. vaginal. Lactation.	Glande mammaire. O. dévelop.	Glande mammaire. A. P. (*)	Glande mammaire. Lactation. D.	Glande mammaire. Lactation. E.	Glande mammaire. Lactation. F.	Réaction déciduale. Poids (ut. mg).	Réaction déciduale. Nombre de réactions.
R. 738	2,5	$\frac{1}{2}$ à $\frac{3}{4}$	7	–	2	7	–	–	–	944	7 (**)
	5	$\frac{1}{2}$ à $\frac{3}{4}$	3	7	–	2	7	1	–	833	10
	10	$\frac{4}{4}$	–	10	–	1	1	5	3	324	8
R. 616	250	$\frac{1}{4}$	6	3	1	9	–	–	–	1223	8
	500	$\frac{1}{4}$ à $\frac{1}{2}$	1	9	–	6	2	2	–	1339	9
	1000	$\frac{3}{4}$ à $\frac{4}{4}$	–	10	3	–	–	3	4	355	10

(*) A. P., *ante partum*; D, début; E, période d'état; F, fin.
(**) Hormis cet essai effectué avec neuf animaux, les autres ont porté sur 10 rats.

TABLEAU II.

Action sur le tractus génital du rat de différentes doses de R. 738 *et de* R. 616.

Traitement.	Dose quotidienne (μg pour 100 gR.).	Ptose des paupières.	Durée du traitement en jours.	Poids des testicules (mg).	Poids des vésicules séminales (mg).	Poids de la prostate (mg).	% d'inhibition de I. C. S. H. mesuré sur les vésicules séminales.
Témoins.	–	0	–	2 592	538	270	0
R. 738	2,5	$\frac{1}{2}$ à $\frac{3}{4}$	10	2 216	316	189	41
	5	$\frac{1}{2}$ à $\frac{3}{4}$	30	2 362	330	186	38
	10	$\frac{4}{4}$	10	1 625	65	60	87
R. 616	250	$\frac{1}{4}$	32	2 651	537	309	0
	500	$\frac{1}{2}$ à $\frac{3}{4}$	21	2 334	265	213	50
	500	$\frac{1}{2}$ à $\frac{3}{4}$	29	2 304	256	212	52
	1 000	$\frac{3}{4}$ à $\frac{4}{4}$	10	2 066	169	136	68

Nous voyons qu'à activité neuro-dépressive sensiblement égale l'intensité et la nature de la réponse hormonale sont identiques. A une ptose des paupières de 3/4 ou 4/4 correspond un état hormonal caractérisé chez le mâle par une forte inhibition de I. C. S. H. mesurée sur le développement des vésicules séminales et une assez faible inhibition de F. S. H. mesurée sur le poids des testicules. Chez la femelle, on observe un état hormonal de type lactation correspondant à une forte stimulation de L. T. H. et à une carence en œstrogène due à l'inhibition de L. H.; le poids moyen des réactions déciduales est faible. Pour une ptose des paupières de 1/4 à 1/2, on observe une diminution modérée du poids des vésicules séminales chez le mâle et la réponse hormonale de la femelle est du même type que celle observée entre le 18e et le 20e jour de la gestation; le poids des réactions déciduales est important.

(*) Séance du 13 mars 1961.

(1) L. VELLUZ et coll., *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 673; *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1746 et 1905; *Ann. Pharm.*, 17, 1959, p. 15.

(2) TH. FEYEL-CABANES, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1715; *Ann. Endoc.*, 21, 1960, p. 217.

(3) M. PETERFALVI et R. JEQUIER, *Arch. Int. Pharm. Thérap.*, 124, 1960, p. 237.

(*Centre de Recherches,*
102, *route de Noisy, Romainville, Seine.*)

BIOLOGIE. — *Sur la croissance* in vitro *du tibio-tarse et du péroné de l'embryon de Poulet « diplopode »*. Note (*) de Mmes **Ursula Knight Abbott** et **Madeleine Kieny**, présentée par M. Robert Courrier.

Chez les embryons de Poulet diplopodes-4, le tibia est court et trapu et le péroné est au moins aussi long que le tibia. La modification du rapport des longueurs de ces deux os est due à une croissance accélérée du péroné et non simplement à une réduction du tibia. Ce processus est démontré et exalté par la culture *in vitro* de ces organes.

On a découvert récemment une mutation, la diplopodie liée au sexe (dp-4) [Taylor et Gunns, 1947 (1); Abbott, 1959 (2)], dont les porteurs présentent, à l'éclosion, une nette réduction de tous les os longs, à l'exception du péroné, qui est aussi long ou plus long que le tibia et s'articule souvent avec le péronéal. Or, chez le Poulet normal, à la naissance, seul le tibia atteint l'articulation tarsienne et le péroné rudimentaire ne dépasse guère en longueur la moitié du tibia.

Cette modification du rapport des longueurs du tibia et du péroné chez le mutant diplopode-4 est-elle due simplement à la réduction du tibia ou est-elle, de plus, le résultat d'une stimulation spécifique de la croissance du péroné ?

Pour répondre à cette question, les ébauches cartilagineuses du tibio-tarse et du péroné d'embryons diplopodes-4 et normaux (race Leghorn blanche) ont été cultivées *in vitro*, pendant 8 jours, selon la méthode d'Ét. Wolff et K. Haffen (3).

Première série expérimentale : Ébauches cartilagineuses de 7 jours d'incubation cultivées sur le milieu « standard ».

Deuxième série expérimentale : Ébauches cartilagineuses de 6 jours 3/4 à 7 jours cultivées sur un milieu enrichi contenant à la fois de l'extrait d'embryons et du plasma de poulet (Kieny, 1958) (4).

Les résultats sont consignés dans le tableau I.

Série I. — Au moment de l'explantation, les ébauches cartilagineuses du mutant sont plus courtes que les ébauches homologues de l'embryon normal. Après 8 jours de culture, le tibio-tarse mutant accuse un taux de croissance linéaire de 30 %, alors que le tibio-tarse normal s'est allongé de 52 %. Parallèlement on constate que la calcification du tibio-tarse diplopode-4 est tardive et anormale. Au contraire, le péroné mutant croît beaucoup plus rapidement que le péroné normal : après 8 jours de culture, le taux d'allongement du péroné mutant est de 88 %, alors que le péroné normal ne s'est accru que de 35 %. On note également que le péroné diplopode-4 s'allonge pendant presque toute la durée de la culture (7 jours); la croissance du péroné normal, par contre, s'arrête dès le 4e jour de culture.

Série II. — Le plasma de poulet contenu dans les milieux de culture stimule fortement la croissance linéaire du péroné normal (augmentation Δ par rapport à la série précédente : 53 %) et des explants diplopodes-4 (Δ = 30 % pour le tibio-tarse; Δ = 40 % pour le péroné). Le taux de croissance du tibio-tarse normal, par contre, n'est que faiblement augmenté (Δ = 11 %).

TABLEAU I.

Croissance d'ébauches cartilagineuses normales et diplopodes-4 cultivées in vitro *pendant* 8 *jours.*

Série.	Milieu.	Age des explants.	Phénotype.	Ébauche cartilagineuse.	Nombre de cas.	Longueur moyenne (mm). Début de la culture.	Longueur moyenne (mm). Fin de la culture.	Croissance moyenne (%) (± erreur standard).	Durée moyenne de la croissance (jours).
I....	Standard	7 jours	Normal	Tibio-tarse	26	3,40	5,18	52±2,3	4
			»	Péroné	24	2,67	3,60	35±3,5	4
			Diplopode	Tibio-tarse	10	2,78	3,62	30±2,3	5
			»	Péroné	9	2,42	4,59	90±2,1	7
II...	Enrichi (*)	6 jours 3/4	Normal	Tibio-tarse	13	3,02	4,91	63±3,1	5,5
			»	Péroné	13	2,12	3,97	88±4,3	5,5
			Diplopode	Tibio-tarse	10	2,52	4,04	60±4,1	7
			»	Péroné	10	2,05	4,72	130±6,3	7

(*) Jus d'embryons + plasma de poulet.

Les tibio-tarses, normaux et diplopodes-4, s'allongent, sur ce milieu enrichi, sensiblement au même rythme. Au contraire, le péroné diplopode-4 s'accroît beaucoup plus rapidement que le péroné normal : apres 8 jours de culture son taux de croissance est de 130 %, alors que le péroné normal ne s'est allongé que de 88 %.

Conclusions. — Les expériences montrent que le taux de croissance du péroné diplopode-4 est bien supérieur à celui du péroné normal. Donc, si le péroné de l'embryon diplopode dépasse le tibia et atteint l'articulation tarsienne, cela est bien dû à une croissance accélérée du péroné et non simplement à une réduction du tibia.

Par ailleurs, le taux de croissance du tibio-tarse diplopode-4 est bien inférieur à celui du tibio-tarse normal lorsque les explants sont cultivés sur le milieu standard. Cette inhibition est pourtant levée par la présence de plasma de poulet dans le milieu : le tibio-tarse mutant s'accroît alors autant que le tibio-tarse normal.

Notons l'autonomie exceptionnelle dont jouit le péroné à l'égard de la mutation diplopode-4, qui affecte tous les os longs sauf le péroné. Cette indépendance du péroné par rapport aux autres os se manifeste, dans les expériences, par la grande variabilité du péroné, capable, en présence du milieu enrichi, de s'allonger au-delà des limites normales que le tibia ne dépasse pas.

Cela pourrait s'expliquer de deux manières différentes :

1° chez l'embryon diplopode-4, la réduction du tibia entraînerait une diminution de la compétition entre les deux os, dont le péroné tirerait avantage;

2° le milieu de culture enrichi serait plus favorable au péroné qu'au tibia.

En variant les conditions de nutrition, on pourrait rechercher les facteurs qui favorisent le développement du péroné ou celui du tibia.

(*) Séance du 13 mars 1961.

(1) L. W. Taylor et C. A. Gunns, *J. Hered.*, 38, 1947, p. 67-76.

(2) U. K. Abbott, *J. Genet.*, 56, 1959, p. 179-196.

(3) Et. Wolff et K. Haffen, *Tex. Rep. Biol. Med.*, 10, 1952, p. 463-472.

(4) M. Kieny, *Arch. Anat. micr. Morph. exp.*, 47, 1958, p. 85-169.

(*Laboratoire d'Embryologie et de Tératologie expérimentales du Collège de France et du C. N. R. S.*)

BIOLOGIE. — *Étude du phototropisme des Noctuides (Lépidopt.). Réactions de* Noctua pronuba *L. en présence de deux sources lumineuses de même intensité énergétique, mais de longueurs d'onde différentes.* Note (*) de M. **Claude Dufay**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Pour un même éclairement énergétique, d'environ 0,007 W/m², les longueurs d'onde les plus courtes sont les plus attractives. Celles inférieures à 0,50 μ le sont plus que la lumière blanche, et celles supérieures à 0,55 μ le sont moins.

La méthode expérimentale est analogue à celle qui a été exposée dans des Notes précédentes ([1]) mais l'objectif de projection est remplacé par un ensemble de deux miroirs aluminiés qui présente l'avantage d'être rigoureusement achromatique et de réfléchir l'ultraviolet. Deux faisceaux de lumière parallèle, émis par deux appareillages identiques, traversent la cage d'expérience de façon à se croiser perpendiculairement au centre de celle-ci. Des filtres colorés à bande passante assez étroite (0,40 à 0,50 μ, 0,50 à 0,55 μ, 0,55 à 0,60 μ) isolent les rayonnements dont les effets seront comparés. L'interposition de gélatines neutres, dont les facteurs de transmission varient très peu entre 0,45 et 0,70 μ, permet d'égaliser l'énergie transmise, mesurée au moyen d'un couple thermoélectrique dans le vide (le rayonnement infrarouge est alors, dans tous les cas, soigneusement éliminé par un filtre interférentiel pour les longueurs d'onde supérieures à 1 μ, et une cuve à eau en silice fondue pour celles inférieures à 1 μ). Pour l'ultraviolet la lampe à filament de tungstène est remplacée par une lampe à vapeur de mercure et un filtre spécial ne laisse passer que l'ultraviolet proche (0,35 à 0,40 μ).

Avant les expériences, les individus de *Noctua pronuba* L. sont isolés et maintenus à l'obscurité pendant 4 à 6 h, période optimale d'adaptation à l'obscurité. Les test sont pratiqués à une température comprise entre 20 et 22° C, et toujours au même moment de la journée. Les Noctuelles sont placées isolément au même point de la cage, entre les deux faisceaux lumineux.

Dans le cas de la comparaison des lumières monochromatiques entre elles, ceux-ci sont disposés de manière à affleurer le plancher de la cage. Ainsi les Noctuelles les suivent le plus souvent sans s'envoler, ce qui permet une observation plus précise de leurs déplacements.

Les individus éprouvés vont également se placer dans l'un des deux faisceaux lumineux et le suivent jusqu'à son intersection avec l'autre. Là, sous l'influence des deux stimulus, le papillon s'immobilise quelques secondes, en agitant souvent les antennes, puis il repart soit dans le faisceau suivi précédemment, soit dans l'autre, ou bien il reste au point de croisement. Plus rarement il sort de la zone éclairée pour s'immobiliser à l'obscurité. Lorsqu'il a d'abord suivi le faisceau de plus grande longueur d'onde, le

plus fréquemment l'insecte, après s'être arrêté plus ou moins à la croisée des faisceaux, repart sur celui de plus courte longueur d'onde ou s'envole vers la source lumineuse correspondante.

Dans les tableaux ci-après sont inscrits les pourcentages des individus attirés par l'une ou l'autre des sources agissant simultanément. Ces pourcentages sont calculés seulement par rapport au nombre total des Noctuelles montrant un net phototropisme positif. Il ne s'agit donc pas de taux de réactions proprement dit. Figurent également dans ces tableaux les sommes de la période de latence et du temps de déplacement mesurés.

Comparaison des lumières monochromatiques à la lumière blanche. — L'une des sources ne comporte pas de filtre coloré. Le pourcentage des insectes phototaxiques positifs à la lumière monochromatique diminue fortement quand la longueur d'onde de celle-ci augmente de 0,40 à 0,60 μ. Il est supérieur à 50 % tant que la longueur d'onde est inférieure à 0,55 μ, mais devient inférieur à 40 % pour les longueurs d'onde plus grandes. La période de latence et de déplacement ne diffère pas sensiblement, suivant que les Noctuelles sont attirées par l'une ou l'autre lumière.

	Pourcentage des individus attirés par la lumière monochromatique.	Période de latence et de déplacement vers la lumière	
		mono-chromatique.	blanche.
Bleu (0,40-0,50 μ).......	78%	127 s	111 s
Vert (0,50-0,55 μ).......	68	129	144
Jaune (0,55-0,60 μ)........	39	105	117

Comparaison des lumières monochromatiques entre elles. — Dans tous les cas, quelles que soient les lumières monochromatiques comparées, c'est celle de plus courte longueur d'onde qui se montre la plus attractive. La différence est faible entre le vert et le jaune, mais très marquée entre le jaune et le rouge, le bleu et le vert, l'ultraviolet et le bleu.

Dans le cas de la comparaison bleu-ultraviolet, les Noctuelles qui vont d'abord dans le faisceau bleu, ou qui y sont placées, le suivent jusqu'à son intersection avec le faisceau ultraviolet, où, sans immobilisation

Ultraviolet (0,35-0,40 μ)	Bleu (0,40-0,50 μ)	Vert (0,50-0,55 μ)	Jaune (0,55-0,60 μ)	Rouge (0,60-0,70 μ)
70% (152 s) ←	→ 30% (175 s)			
	90% (97 s) ←	→ 10%		
	87,5% (135 s) ←		→ 12,5% (77 s)	
		54% (109 s) ←	→ 46% (88 s)	
			100% (80 s) ←	→ 0%

temporaire sous l'influence simultanée des deux stimulus lumineux, elles tournent aussitôt de 90° pour se diriger vers la source ultraviolette.

La comparaison des périodes de latence et de déplacement conduit à des résultats moins nets. Elle semble plus courte pour les papillons qui sont attirés par le rayonnement de plus grande longueur dans le spectre visible, mais c'est le phénomène inverse qui se produit avec le bleu et l'ultraviolet.

Ainsi, pour un éclairement énergétique à peu près égal, qui a été évalué à environ 0,007 W/m^2, de deux lumières monochromatiques agissant simultanément sur *Noctua pronuba*, la plus attractive est toujours celle de plus courte longueur d'onde, et l'ultraviolet a un pouvoir dynamogénique nettement plus grand que celui des autres radiations (plus grand pourcentage de réactions phototaxiques, temps de latence plus petit). Ce résultat peut être rapproché de celui trouvé sur le Criquet pèlerin (²), sur lequel, dans le visible, c'est le bleu qui est le plus dynamogénique.

(*) Séance du 13 mars 1961.
(¹) *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1153; 245, 1957, p. 1955 et 1569.
(²) P. Cassier, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 85, nos 2-3, 1960, p. 165-174.

(*Laboratoire de Zoologie générale, Faculté des Sciences, Lyon.*)

BIOLOGIE MARINE. — *Les réserves de calcium au cours de la construction de la coquille de* Rissoa parva (*Gastéropode Prosobranche*). Note (*) de Mme **Gilda Gostan**, présentée par M. Louis Fage.

La coquille de *Rissoa parva* présente une périodicité structurale marquée par l'alternance de côtes et de sillons. Les réserves de calcium sont accumulées pendant l'édification des sillons et sont utilisées lors de la formation d'une côte.

Le développement de la coquille de *Rissoa parva* comporte plusieurs périodes matérialisées dans la construction de la coquille : dans la première, les tours de spire sont sans ornementation; dans les deux suivantes au contraire, la coquille est régulièrement ornée de côtes.

En examinant des coquilles en formation pendant ces deux dernières étapes, on observe que la construction d'une côte s'opère en deux temps : dans le premier temps (phase A) la côte se dessine par soulèvement du péristome, la coquille restant mince; dans le second temps (phase B), le volume interne de la côte se comble.

Dans les sillons qui séparent les côtes, la coquille ne s'épaissit pas. L'existence de deux périodes dans la construction de la coquille a conduit à essayer d'en définir les différences physiologiques, tout particulièrement en ce qui concerne l'évolution des réserves calciques.

Le matériel destiné à l'étude du calcium est fixé par l'alcool à 95° ou par le mélange alcool-chloroforme. Les coupes sont soumises aux réactions classiques de Stoelzner au nitrate de cobalt et de von Kossa, ou traitées par les méthodes aux laques mises au point par McGee Russell (1). Le contrôle est effectué par décalcification des coupes au citrate d'ammonium. La microincinération au four de Policard a été utilisée en vue d'un complément d'information.

Les diverses méthodes utilisées ont révélé la présence de calcium (sphérules réfringentes caractéristiques) au niveau de deux types de tissu conjonctif :

1° un conjonctif constitué de fibres espacées entre lesquelles on observe des cellules libres à noyau volumineux et excentrique. Ce conjonctif semble constituer, tout au long du bord columellaire du sac viscéral, un cordon qui suit étroitement les contours du tube digestif;

2° un tissu d'apparence lacunaire occupant la partie postérieure, sus-operculaire, du pied, la base des tentacules sensoriels et la région d'attache du manteau aux parois de la tête.

La présence de nodules calcaires dans le conjonctif des Gastéropodes a été signalée par Froutin (2).

J'ai remarqué par ailleurs (3) que la réaction de Stoelzner semblait être positive à la base des cténidies et dans les glandes pédieuses. Mais leur coloration se distingue de celle des autres tissus contenant du calcium

par une différence de ton et l'absence de sphérules. Les réactions complémentaires et les témoins décalcifiés ont montré qu'il ne fallait pas retenir cette réaction comme une preuve de la présence de calcium.

Quand on groupe les animaux étudiés histochimiquement en deux classes, d'une part les animaux fixés pendant la construction des sillons (étape A), d'autre part les animaux fixés pendant la construction d'une côte (étape B), on constate que :

— les deux conjonctifs cités précédemment sont toujours riches en calcium chez les animaux fixés en A;

— au contraire, ces tissus ne contiennent pas de calcium dans un lot important d'animaux fixés en B.

Le tableau suivant illustre cette observation :

	Nombre des individus.	Présence de calcium.	Absence de calcium.
A	25	25	0
B	27	17	10

C'est seulement chez les individus construisant une côte que le calcium est absent dans les tissus. Cette observation confirme l'hypothèse d'une périodicité dans l'utilisation et la mise en réserve du calcium. On peut envisager un cycle où la période A correspondrait à l'accumulation de calcium dans les tissus et la période B à une phase d'utilisation. Les problèmes que pose le déterminisme de ce cycle sont en cours d'étude.

(*) Séance du 13 mars 1961.

(1) S. M. McGee Russell, *J. Histochem. Cytochem.*, U. S. A., 6, n° 1, 1958, p. 22-42.

(2) H. G. Froutin, *Thèse Sciences*, Montpellier, 1937.

(3) G. Gostan, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 85, n°s 2-3, 1960, p. 181-188.

(*Station Zoologique de Villefranche-sur-Mer.*)

VIROLOGIE. — *Multiplication de différents virus et évolution de l'infection virale dans des cultures cellulaires soumises à l'action de l'eau lourde.* Note (*) de M. **Jean Lavillaureix**, Mlle **Émilie Reeb** et M. **Albert Surjus**, présentée par M. Robert Courrier.

La multiplication des virus West Nile, Coxsackie B 3 et polio type II est considérablement augmentée s'ils sont ensemencés sur des cellules cultivées en présence d'eau lourde 5 h avant l'ensemencement. L'infection virale ne peut évoluer en présence d'eau lourde.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons décrit l'action de l'eau lourde (D_2O) sur la division nucléaire de cellules cancéreuses en culture *in vitro* (souche KB). On constate, par rapport aux témoins, une augmentation progressive des mitoses avec accumulation des stades précoces, variant avec la concentration de D_2O dans le milieu de culture et la durée de contact eau lourde-cellules. A forte concentration, les mitoses deviennent anormales, puis les cellules se nécrosent.

La possibilité d'obtenir pour une concentration de 66 % d'eau lourde un taux de mitoses trois fois plus élevé que normalement, avec 97 % de stades prophase-métaphase, a été utilisée dans ce travail pour confirmer l'hypothèse émise dans la thèse de l'un de nous ([2]), à savoir que certains virus infectent de préférence les cellules en mitose.

Pour cette étude, nous avons utilisé les virus West Nile, Coxsackie B 3 et Poliomyélite type II Lansing. Les cellules cancéreuses, souche KB, sont cultivées sur lamelles, en position statique dans des tubes de Leighton. Après 3 jours de culture, elles sont recouvertes par un liquide de culture contenant 66 % d'eau lourde. Celle-ci est laissée au contact des cellules pendant 2 h 30 mn ou 5 h avant l'inoculation du virus. Le liquide + D_2O est alors enlevé et les cellules sont infectées par un inoculum de 0,1 ml, représentant 10^3 DI 50 de virus, pendant 3/4 d'heure. Le liquide de culture qu'on rajoute alors, est, soit un liquide normal, soit un liquide contenant D_2O.

Le titre virulent des liquides surnageants est calculé 24 et 48 h après l'ensemencement. L'action de D_2O est vérifiée par une étude cytologique des lamelles, après fixation à l'alcool absolu-acide acétique et coloration au Feulgen.

Résultats. — Ils sont résumés dans les trois graphiques suivants :

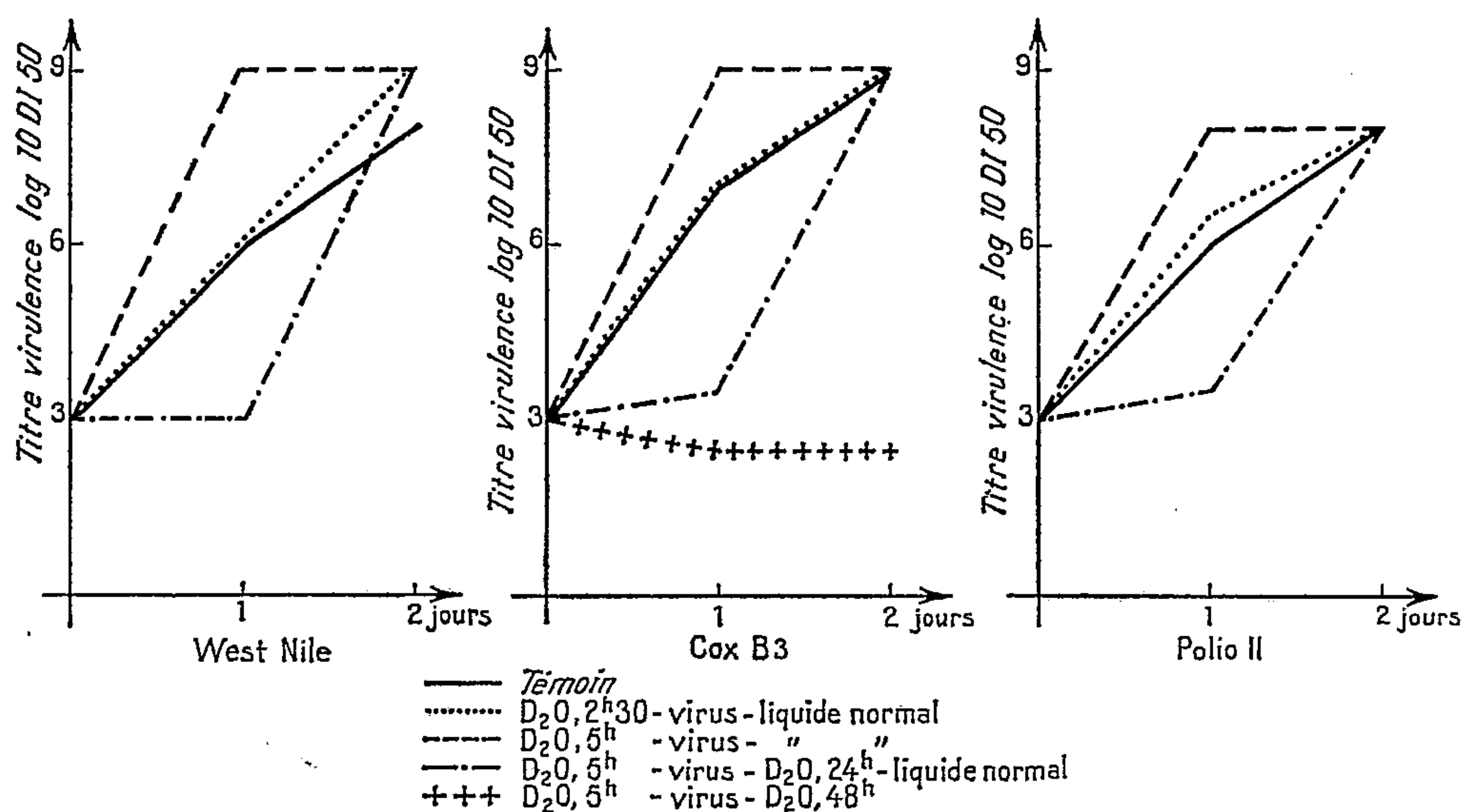
Graphiques. — 1° *Contact* D_2O, 2 h 30 mn, *ensemencement virus-liquide normal :* Il n'y a aucune différence dans le titre virulent des liquides surnageants comparés aux témoins.

2° D_2O, 5 h, *ensemencement virus-liquide normal :* Dans ce cas, la cytologie montre, au moment de l'ensemencement, une forte accumulation des stades prophase et surtout métaphase, et l'on constate que le titre

virulent du liquide surnageant est à son maximum dès la 18e-24e heure après l'ensemencement, quel que soit le virus utilisé.

3° D_2O, 5 h, *ensemencement virus-liquide* D_2O, 24 h. *Liquide normal :* La multiplication des trois virus étudiés est inhibée tant que l'eau lourde est présente. Si celle-ci est enlevée, le titre du virus monte rapidement en 18-24 h, comme dans le cas précédent.

4° D_2O, 5 h, *ensemencement virus-liquide* D_2O, 48 h : La multiplication des virus est inhibée jusqu'au bout de l'expérience.



De ces constatations, on peut conclure :

1° Le développement des virus étudiés, West Nile, Coxsackie B 3 et Polio Lansing, a été considérablement facilité par leur ensemencement sur des cellules dont le pourcentage de mitoses jeunes a atteint le triple du chiffre normal. C'est le cas pour des cellules qui ont été en contact 5 h avec l'eau lourde. Un contact réduit à 2 h 30 mn, qui ne provoque qu'un début d'action sur les divisions nucléaires, n'est pas suffisant pour qu'on puisse constater une action favorisante sur le développement viral.

2° Le développement des trois virus étudiés, est inhibé, quand l'eau lourde est maintenue dans le milieu de culture. Cette inhibition est due à un blocage des métabolismes cellulaires. En effet, elle est levée par la suppression de l'eau lourde. Les mitoses reprenant alors leur cours normal, l'infection virale va se développer. D'autre part, l'eau lourde n'a aucune action sur les virus eux-mêmes, comme nous l'avons vérifié, en maintenant les virus pendant des temps variables dans des concentrations élevées d'eau lourde.

(*) Séance du 13 mars 1961.

(1) J. Lavillaureix, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 622.

(2) J. Lavillaureix, *Thèse Sciences*, Strasbourg, 1959.

(*Institut d'Hygiène et de Bactériologie, Faculté de Médecine, Strasbourg.*)

CANCÉROLOGIE. — *Peut-on associer, en culture organotypique, des cancers humains fraîchement prélevés à des tissus embryonnaires de poulet?* Note (*) de M. **Étienne Wolff** et Mme **Émilienne Wolff**, présentée par M. Robert Courrier.

Des fragments de tumeurs humaines ont été associés directement à des explants de rein embryonnaire, cultivés *in vitro*. Les cellules cancéreuses se nourrissent et prolifèrent activement au contact des tissus embryonnaires. Elles édifient des structures ou montrent des propriétés qui rappellent leur origine.

Des recherches effectuées par Étienne Wolff et ses collaborateurs ont établi qu'on peut associer des tumeurs de souris et de rat à des organes embryonnaires de poulet cultivés *in vitro* à l'aide de notre technique habituelle ([1]). Les cellules tumorales, incapables de se nourrir directement sur le milieu de culture, prolifèrent très activement au contact des tissus de l'embryon de poulet, qu'elles détruisent et auxquels elles se substituent. Le mesonephros est l'un des organes les plus favorables à cette invasion. Il nous sert communément de test pour éprouver les propriétés de tumeurs animales, et de milieu pour les repiquer.

Nous avons montré ensuite que des souches cancéreuses humaines, telles HeLa, KB, J III, Fogh, cultivées depuis de longues années en milieu liquide, suivant les techniques classiques de la culture cellulaire, sont capables de s'adapter aux conditions de la culture organotypique. Leurs cellules se multiplient activement, soit au contact direct des explants de mesonephros ([2]), soit aux dépens des substances qui diffusent de cet organe à travers une membrane anhiste ([3]). Ainsi se constituent des massifs cellulaires importants, qui s'accroissent dans les trois dimensions, alors que les cultures histiotypiques classiques sur lames de verre ne forment que des couches unicellulaires.

Dans une troisième phase de nos recherches, nous nous sommes demandés si des fragments de tumeurs humaines, prélevés directement sur le malade, à la suite d'une biopsie ou d'une intervention chirurgicale, pouvaient prospérer au contact d'explants de mesonephros. Il convient de remarquer que les souches précédemment utilisées avaient été longuement cultivées dans des milieux très différents de l'organisme humain vivant. Il est relativement facile de les adapter à des conditions nouvelles. On pouvait penser que le passage des cellules tumorales par la culture en milieu liquide était obligatoire, avant qu'il fût possible de les associer avec succès aux tissus de l'embryon de poulet. Mais la culture de cellules cancéreuses dans les milieux liquides classiques ne réussit elle-même que dans un nombre restreint de cas.

Nos essais d'association directe de cancers humains avec le mesonephros de poulet ont été longtemps infructueux. C'est grâce à la technique de la membrane vitelline ([4]) et à de meilleures conditions de prélèvement et de survie des pièces cancéreuses que nous avons obtenu des résultats positifs. Nous avons expérimenté sur un granulome hodgkinien, un adénocarcinome d'un ganglion cervical, un cancer de l'estomac et sa métastase ganglionnaire ([5]).

De petits fragments de tumeur sont associés en mosaïque à des morceaux de mesonephros de 8 jours et demi, les uns alternant avec les autres. Enveloppés dans une membrane vitelline, ils sont placés sur un milieu de culture, constitué de gélose préparée dans une solution physiologique, d'extrait d'embryon et de sérum ([4]). Nous les avons fixés après 3 à 7 jours de culture.

Les explants évoluent d'une manière très différente, en rapport avec leur origine. Dans le cas du granulome hodgkinien et de l'adénocarcinome, les nodules initiaux sont l'origine de migrations considérables de petites cellules qui se propagent et se multiplient à travers de larges territoires du mesonephros. On les retrouve à de grandes distances de leur point de départ, parfois au-delà des explants du mesonephros, dans les plis de la membrane vitelline. Les cellules du granulome hodgkinien envahissent les espaces vides, lacunes ou fentes intertissulaires, capillaires sanguins. Les éléments de l'adénocarcinome se propagent de préférence dans les tissus conjonctifs, où elles se multiplient intensément. Les cellules de ces tumeurs, aux noyaux denses et très basophiles, se reconnaissent comme des éléments marqués au milieu des tissus embryonnaires. *En résumé,* ces deux tumeurs sont caractérisées par leur grand pouvoir de dissémination à travers l'organe étranger et par le fait que leurs cellules ne forment pas d'amas cohérents.

Les explants du cancer d'estomac et de sa métastase ganglionnaire montrent des caractères tout différents. Les cellules tumorales restent groupées à l'intérieur ou au voisinage des explants initiaux. Elles s'organisent en canaux, en vésicules, en cordons, dont la paroi est un épithélium caractéristique, unistratifié ou pluristratifié. Les cellules, généralement très grandes, sont régulièrement disposées autour de ces cavités et montrent une activité mitotique intense. Ces cellules entrent en contact avec le mesonephros, mais ne paraissent pas pénétrer profondément dans ses tissus. Elles se nourrissent probablement des substances qu'il sécrète, comme nous l'avons constaté sur les souches HeLa et KB, isolées du mesonephros par une membrane. Cependant on voit des éléments tumoraux se substitues aux cellules des tubes du mesonephros et former avec elles des structurer de type chimère. La métastase montre les mêmes propriétés que la tumeur originelle, mais elle donne lieu à des formations beaucoup plus importantes, douées d'une activité mitotique plus intense. En définitive, les deux tumeurs de même origine ont les mêmes propriétés quand elles sont associées au mesonephros; elles conservent une structure organisée caractéristique.

Nous concluons de ces recherches que des fragments de cancers humains, fraîchement prélevés et associés à des explants de mesonephros d'embryon de poulet, sont capables de survivre et de proliférer. Il n'y a pas d'incompatibilité entre les deux types d'explants. D'autre part, les cellules cancéreuses ainsi cultivées édifient des structures et montrent des propriétés qui rappellent la tumeur dont elles sont issues.

(*) Séance du 13 mars 1961.

(1) Et. Wolff, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1557; Et. Wolff et N. Schneider, *Arch. Anat. Micr.*, 46, 1957, p. 173-197.

(2) Et. Wolff et Em. Wolff, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1116; *Rev. Et. Clin. et Biol.*, 3, 1958, p. 945-951; *C. R. Soc. Biol.*, 153, 1959, p. 1898.

(3) Et. Wolff et Em. Wolff, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4076.

(4) Et. Wolff, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3881.

(5) Les prélèvements et les diagnostics des tumeurs que nous avons utilisées ont été effectués par le Docteur Pierre Renault de l'Hôpital Laennec, par le Professeur Lucien Léger et le Docteur Zagury de l'Hôpital Cochin.

(*Laboratoire d'Embryologie expérimentale du Collège de France et du C. N. R. S.*)

CANCÉROLOGIE. — *Augmentation de l'incidence des tumeurs malignes chez la Souris après inoculation d'acide ribonucléique.* Note de M. **Joseph Huppert**, Mme **Fanny Lacour**, MM. **Jean Lacour** et **Jacques Harel**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Dans deux souches différentes de souris, une augmentation très significative de l'incidence des tumeurs malignes, surtout leucémies et sarcomes, a été observée après inoculation d'ARN provenant de tissus homologues ou de tissus humains.

Lors de recherches antérieures, nous avions observé des cancers très exceptionnels par leur précocité, leur type histologique et leur comportement biologique, chez des souriceaux inoculés avec des extraits contenant l'ARN (acide ribonucléique) de ganglions leucémiques humains ou de tumeurs ascitiques homologues ([1]), ([2]), ([3]).

Les essais ultérieurs n'ont pas montré de tumeurs précoces de même type, mais chez les animaux inoculés avec des extraits d'ARN de provenance très diverse est apparue une incidence anormale de leucémies et de tumeurs malignes d'aspect généralement plus « classique ». Cette constatation n'a pris toute sa valeur qu'après le groupement des résultats de multiples expériences distinctes. C'est pourquoi la présente Note résume les résultats globaux. Un compte rendu détaillé de ces recherches sera publié ailleurs.

L'ARN a été préparé par extraction au phénol ([4]), ([5]) suivie ou non de précipitation par l'éthanol, ou en milieu salin, le plus souvent à partir de l'homogénat total de tissus, mais aussi parfois à partir de fractions cellulaires séparées.

Au total ont été utilisés 27 extraits d'ARN de tumeurs homologues (leucémies, hépatomes, tumeurs ascitiques surtout), 3 extraits d'embryons de souris, 26 extraits de cancers humains (sarcomes ou leucémies) et 6 extraits de tissus normaux humains (thymus, tissus lymphoïde d'amygdale, muqueuse du grêle). De nombreux échantillons ont été traités par la désoxyribonucléase ou la ribonucléase.

Des doses de 50 à 250 μg d'ARN ont été injectées le plus souvent par voie intrapéritonéale, à des souriceaux âgés de quelques heures à quelques jours.

Trois groupes de témoins ont été constitués : animaux non inoculés, animaux inoculés, soit avec des extraits acellulaires de tumeurs humaines utilisées aussi pour l'extraction d'ARN, soit avec des cellules homologues, animaux inoculés avec des échantillons d'ARN traité par la ribonucléase.

Le tableau I ci-dessous montre les résultats globaux après une période d'observation de 17 mois, dans deux souches différentes de souris :

TABLEAU I.

Incidence des tumeurs malignes à 17 mois.

	Lots témoins (*).		Lots ARN (**).	
	Effectifs au début.	Nombre de tumeurs.	Effectifs au début.	Nombre de tumeurs.
Souche R. A. P.	543 (1)	9 LS	212 (1)	18 LS
				1 TD
	299 (2)	19 EM	101 (2)	18 EM
Souche Swiss	511 (1)	2 LS	452 (1)	34 LS
		2 TD		9 TD
	276 (2)	11 EM	246 (2)	21 EM

(*) Cumul des trois groupes de témoins.
(**) ARN non traité ou traité par la désoxyribonucléase.
(1) effectif +; (2) effectif; LS, leucémies et sarcomes; EM, épithéliomas mammaires; TD, tumeurs diverses (épithéliomas pulmonaires, hépatiques, etc.).

Le taux brut de tumeurs est beaucoup plus élevé dans les lots « ARN » que dans les lots « témoins ». Pour les leucémies et sarcomes, l'augmentation est évidente dans la souche RAP (taux multiplié par 4,6), plus encore dans la souche Swiss (taux multiplié par 19).

Cependant, des variations dans la mortalité générale entre les divers groupes témoins rendent arbitraire une comparaison des taux bruts et justifient une comparaison des taux corrigés en tenant compte de la mortalité générale [6]. Les tableaux ci-dessous indiquent les pourcentages corrigés dans les différents lots.

TABLEAU II.

Mortalité par leucémies et sarcomes à 17 mois.

	Témoins non inoculés.	Témoins inoculés +.	ARN + RNase.	ARN de tumeurs.	ARN de tissus normaux.
R. A. P.	3%	4%	16%	19%	28%
	348	147	48	194	18
Swiss	1%	0%	0%	14%	13%
	291	132	88	425	27

Taux corrigés calculés sur l'effectif ♂ + ♀ qui figure sous les chiffres de pourcentage.
+ inoculés avec des extraits acellulaires ou des cellules homologues.

TABLEAU III.

Mortalité par tumeurs mammaires.

	Témoins non inoculés.	Témoins inoculés.	Témoin ARN + RNase.	ARN de tumeurs.	ARN de tissus normaux.
R. A. P.	14%	15%	38%	34%	57%
	207	75	17	94	7
Swiss	4%	11%	15%	16%	10%
	157	77	42	229	17

Taux corrigés calculés sur l'effectif ♀.

La différence dans le taux des tumeurs mammaires entre les lots « ARN » d'une part, les lots « témoins non inoculés » d'autre part, apparaît significative. Toutefois, dans la souche Swiss elle ne l'est plus entre les lots « ARN » et les lots « témoins inoculés », et, dans les deux souches la dégradation par la ribonucléase ne semble avoir aucun effet. Par conséquent, un doute très sérieux subsiste sur un rôle de l'ARN dans l'augmentation du nombre des tumeurs mammaires. Une telle augmentation a d'ailleurs été observée par d'autres auteurs après injection d'extraits acellulaires ([7]).

Par contre, l'élévation du taux de leucémies et sarcomes est significative dans la souche R.A.P., très significative dans la souche Swiss, dans les lots inoculés par l'ARN (traité ou non par la désoxyribonucléase) par rapport aux lots témoins non inoculés ou inoculés avec des extraits acellulaires hétérologues ou des cellules homologues. Quant à l'action de l'ARN *per se*, si la baisse dans le taux de tumeurs après dégradation par la ribonucléase apparaît indiscutable chez les souris Swiss, elle n'est pas significative chez les souris R.A.P. Cependant, les effectifs R.A.P. sont plus réduits, et les résultats lointains sont à rapprocher des résultats précoces qui plaidaient en faveur d'une inhibition du pouvoir cancérigène des inoculats par la ribonucléase ([2]), ([3]). Notons que l'ARN de tumeurs humaines a provoqué la même incidence de cancers que l'ARN de tumeurs homologues, et que cette incidence ne varie pas selon qu'il s'agit d'extraits de tissus normaux ou d'extraits de tumeurs. Mais l'effectif traité par l'ARN de tissus normaux ne permet pas à cet égard, de conclusion définitive.

Enfin, quel que soit le rôle de l'acide nucléique dans la production des tumeurs, aucun argument ne nous permet à l'heure actuelle, d'éliminer celui d'autres facteurs de cancérisation.

([1]) J. Harel, J. Huppert, F. Lacour et J. Lacour, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 795.
([2]) J. Huppert, F. Lacour, J. Lacour et J. Harel, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1950.
([3]) F. Lacour, J. Lacour, J. Harel et J. Huppert, *J. Nat. Cancer Inst.*, 24, 1960, p. 301.
([4]) W. T. J. Morgan et S. M. Partridge, *Biochem. J.*, 35, 1941, p. 1140.
([5]) A. Gierer et G. Schramm, *Z. Naturf.*, 11 *b*, 1956, p. 138.
([6]) L'analyse statistique et le calcul des taux corrigés ont été effectués par MM. D. Schartz et Ph. Lazare.
([7]) A. Grace, E. A. Mirand, D. T. Mount et R. Metzgar, *Proc. Amer. Assoc. for Cancer Res.*, 3, 1960, p. 115.

(*Institut Gustave Roussy* et *Institut Pasteur*.)

La séance est levée à 15 h 45 m.

L. B.

ERRATUMS.

(*Comptes rendus* du 30 janvier 1961.)

Note présentée le 23 janvier 1961, de M. *Michel Métivier*, Sur les mesures engendrées par certaines classes de fonctions croissantes dans un σ-anneau pseudo-topologique :

Page 654, 13e ligne, *au lieu de* $O_1 < C_1$, *lire* $O_1 > C_1$.
» » 18e ligne, *au lieu de* $F - O \times G < E$, *lire* $F - O < G < E$.
» 655, 12e ligne, *au lieu de* stable pour U, *lire* stable pour $\cup$.
» » 15e ligne, *au lieu de* λ-mesurables, *lire* λ^*-mesurables.
» 656, 6e ligne, *au lieu de* $(\mathcal{G}_\sigma, \mathcal{H}_{\mathcal{S}\delta})$, *lire* $(\mathcal{G}_\sigma, \mathcal{H}_{s\delta})$.

(*Comptes rendus* du 27 février 1961.)

Note présentée le même jour, de M. *Maurice Fréchet*, Une généralisation de la raréfaction :

Page 1246, 4e ligne en remontant, *au lieu de* $\mathrm{Rar}.s' \succsim \mathrm{Rar}.s''$, *lire* $\mathrm{Rap}.s' \succsim \mathrm{Rap}.s''$.
» 1249, 17e ligne, *au lieu de* $\mathrm{Rap}.\mathrm{S}_t(\mathrm{E}) \succsim \mathrm{S}(\mathrm{F})$, *lire* $\mathrm{Rap}.\mathrm{S}_t(\mathrm{E}) \succsim \mathrm{Rap}.\mathrm{S}(\mathrm{F})$.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE FÉVRIER 1961.

(*Suite et fin.*)

Terminologija veterinarske i humanomedicinske parasitologije, de Ivo BABIC, SLAVKO PAVESIC. Zagreb, Jugoslavenska Akademija znanosti i umjetnosti, 1960; 1 vol. 24 cm.

Carsus Iugoslaviæ. 1 et 2. Zagreb, Jugoslavenska Akademija znanosti i umjetnosti, 1957 et 1960; 2 vol. 24 cm (en langue yougoslave).

Académie des sciences de l'Esthonie. Institut de zoologie et de botanique. *Metsanduslik kirjandus* 1945-1958 (Littérature sur la sylviculture). Tartu, 1960; 1 vol. 21 cm (en langue russe).

Id. *Eksperimentaalbioloogia instituudi uurimused.* I. (Travaux de l'Institut de biologie expérimentale). Tallinn, Eesti Riiklik Kirjastus, 1960; 1 vol. 23 cm (en langue russe).

Id. *Matériaux du colloque sur la question des mouvements néotectoniques sur le littoral de la Baltique.* Tapty, 1960; 1 vol. 21,5 cm (en langue russe).

Publications de la Société de Géographie de l'Esthonie. I. *Aperçu historique de cartographie de l'Esthonie*, par ENDEL FRIDRIKHOVITCH VAREP (en langue esthonienne). II. *On the development of geography in the Estonian S. S. R.* 1940-1960. Tallinn, Academy of sciences of the Estonian S. S. R., 1960; 2 fasc. 20 cm.

Academy of sciences of the Estonian S. S. R. Commission for nature conservation. *Nature conservation in the Estonian S.S.R.*, by E. KUMARI. Tallinn, 1960; 1 fasc. 20 cm.

Id. Institute of zoology and botany. *Forest research in the Estonian S. S. R.* Tartu, 1960; 1 fasc. 20 cm.

Eesti N. S. V. teaduste Akadeemia geoloogia Instituut. *Eesti geoloogia bibliograafia* 1840-1959 (Géologie de l'Esthonie. Bibliographie 1840-1959). Tallinn, Eesti Riiklik Kirjastus, 1960; 1 vol. 21 cm.

A Ciba foundation symposium on quinones in electron transport, by G. E. W. WOLSTENHOLME and CECILIA M. O' CONNOR. London, J. and A. Churchill Ltd., 1961; 1 vol. 21 cm.

Afrique équatoriale française. Carte géologique de reconnaissance au 1/500 000[e]. Levés effectués de 1951 à 1955. *Notice explicative sur la feuille de Libreville-Est*, par M. AUBAGUE et J. J. HAUSKNECHT. Levés effectués de 1953 à 1957. *Notice explicative sur la feuille de Fort-Crampel-Ouest*, par G. POUIT. Paris, 1959; 2 fasc. 24 cm.

République centrafricaine du Congo, Gabonaise et du Tchad. Institut équatorial de recherches et d'études géologiques et minières. Carte géologique de reconnaissance au 1/500 000[e]. *Notice explicative sur la feuille Sibiti-Ouest.* Levés effectués de 1951 à 1956, par R. BOINEAU et P. NICOLINI. Paris, 1959; 1 fasc. 24 cm.

Id. Levés effectués de 1951 à 1955. *Notice explicative sur la feuille Ouanda-Djalle-Est*, par R. DELAFOSSE. Levés effectués de 1951 à 1957. *Notice explicative sur la feuille Adré*, par J. GSELL et J. SONET. Levés effectués de 1955 à 1957. *Notice explicative sur la feuille Ouanda-Djalle-Ouest*, par R. DELAFOSSE. Levés effectués de 1957 à 1959. *Notice explicative sur la feuille Fort-Archambault-Est*, par R. DELAFOSSE. Paris, 1960; 4 fasc. 24 cm.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 27 MARS 1961.

PRÉSIDENCE DE M. LOUIS HACKSPILL.

M. le **PRÉSIDENT** informe l'Académie qu'à l'occasion des fêtes de Pâques, la prochaine séance hebdomadaire aura lieu le mercredi 5 avril au lieu du lundi 3.

DÉCÈS DE MEMBRES ET DE CORRESPONDANTS.

M. le **PRÉSIDENT** annonce la mort, survenue à Fatouville, par Beuzeville, Eure, dans la nuit du 24 au 25 mars 1961, de M. **DONATIEN COT**. Il invite l'Académie à se recueillir en silence pendant quelques instants, en signe de deuil.

L'allocution nécrologique d'usage sera lue en l'une des prochaines séances par M. **PIERRE TARDI**.

PRÉSENTATION DE SAVANTS ÉTRANGERS.

M. **ARNAUD DENJOY** signale la présence de M. **JOSEPH LÉONARD WALSH**, Professeur à l'Université Harvard, Membre de la « National Academy of sciences » de Washington. M. le Président souhaite la bienvenue à celui-ci et l'invite à prendre part à la séance.

CORRESPONDANCE.

L'Académie reçoit les lettres de candidature

— de M. **GEORGES BOULIGAND** à la place vacante parmi les Académiciens libres par la mort de M. *Albert Pérard;*

— de M. **ANDRÉ RIVIÈRE**, à la place vacante dans la section de géologie par la mort de M. *Paul Fallot.*

M. le **Ministre de l'Éducation Nationale** invite l'Académie à lui présenter une liste de candidats à chacune des chaires suivantes :

— Chaire de Méthodes physiques de l'Astronomie du Collège de France;

(Renvoi à la Section d'Astronomie.)

— Chaire de Chimie appliquée à la science et à l'industrie nucléaires du Conservatoire national des arts et métiers;

(Renvoi aux Sections de Physique et de Chimie.)

L'Académie est informée du **Symposium on inorganic polymers** organisé par la « Chemical Society » de Londres et l'Université de Nottingham, qui se tiendra du 18 au 21 juillet 1961 à Nottingham, Grande-Bretagne.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

Les Ouvrages suivants sont adressés en hommage à l'Académie :

— par M. **Niels Bohr**, un volume intitulé : *Physique atomique et connaissance humaine*, traduit par Edmond Bauer et Roland Omnes.

— par M. **Alexandre Dauvillier**, le tome 19 de la collection *Évolution des sciences*, intitulé : *La poussière cosmique Les milieux interplanétaire, interstellaire et intergalactique*, dont il est l'auteur.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Charles Cailliatte. *Sur la figure des planètes. — Contribution à l'étude des astéroïdes variables.* (Ces Mémoires constituent le développement de Notes parues dans les *Comptes rendus*) [1].

2° André Fabre. *Analyse bactériologique des liquides et sérosités pathologiques.*

3° Sophie Piccard. *Les groupes fondamentaux et leur décomposition en produit quasi libre.*

4° Mémorial des sciences mathématiques. CXLIX. Alexander Dinghas. *Minkowskische Summen und Integrale. Superadditive Mengenfunktionale. Isoperimetrische Ungleichungen.*

5° Condon lectures Oregon State system of higher education. *Glaciers*, by Robert P. Sharp.

6° Henry Favre, Walter Schumann, Edgar Stromer. *Ein photoelektrisch-interferometrisches Verfahren zur vollständigen Bestimmung von ebenen Spannungszuständen.*

7° Walter Schumann. *Die Grundlagen der dreidimensionalen Photoelastizität.*

8° 40 *let práce vysoké Školy zemědelské a lesnické v Brně.* 1919-1959 (40 *ans de travaux à la Faculté d'agriculture et sylviculture de Brno.*)

9° *Studies of Deep-Sea cores*, inaugural dissertation by ERIC OLAUSSON (Thèse, Uppsala).

10° *Cleft palate and speech. A surgical study including observations on velopharyngeal closure during connected speech, using synchronized cineradiography and sound spectrography*, by BENGT O. NYLÉN (Thèse, Uppsala).

11° *Velopharyngeal function in connected speech. Studies using tomography and cineradiography synchronized with speech spectrography*, by LARS BJÖRK (Thèse, Uppsala).

12° *The elimination of uric acid in man. Studied by means of* C^{14} *labeled uric acid. Uricolysis*, by LEIF BOGE SØRENSEN (Thèse, Copenhague).

13° Université d'État Lomonosof de Moscou. M. V. KARANDEEVA. *Geomorfologija evropeĭskoĭ tchasti S. S. S. R.* (*Géomorphologie de la partie européenne de l'U. R. S. S.*).

14° O. K. LEONT'EV. *Geomorfologija morskikh beregov i dna* (*Géomorphologie des rives et du fond de la mer*).

15° State Lomonosov University of Moscow. Geographical Faculty and Museum of general geography. *Ice age in the european section of the U. S. S. R. and in Siberia.* Edited by K. K. MARKOV and A. J. POPOV.

16° *Voprosy fizitcheskoĭ geografii S.S.S.R.* (*Questions de géographie physique de l'U.R.S.S.*), Rédacteurs : N. A. GVOZDETSKII et M. A. GLAZOVSKAJA.

17° O. K. LANGE. *Podzemnye vody S. S. S. R.* I. *Podzemnye vody evropeĭskoĭ tchasti S.S.S.R.* (*Eaux souterraines en U. R. S. S.* I. *Eaux souterraines de la partie européenne de l'U. R. S. S.*).

18° B. I. KOUDELIN. *Printsipy regional'noĭ otsenki estestvennykh resoursov podzemnykh vod* (*Principes de l'évaluation régionale des ressources naturelles en eaux souterraines*).

19° *Prirodnaja sreda i geografija sel'skogo khozjaĭstva sovetskogo zakarpat'ja* (*Milieu naturel et géographie de l'agriculture dans les Karpathes*). Rédacteurs : V. A. ANOUTCHINA et P. I. BOUGAENKO.

20° Université d'État Lomonosof de Moscou. *Radiokhimija. Sbornik rabot* (*Radiochimie. Recueil de travaux*).

21° Id. A. P. TERENT'EV, A. N. KOST, A. M. TSOUKERMAN, V. M. POTAPOV. *Nomenklatoura organitcheskikh soedineniĭ* (*Nomenclature des composés organiques*).

22° G. B. BOKIĬ. *Kristallokhimija* (*Cristallochimie*).

23° O. A. REOUTOV. *Teoretitcheskie problemy organitcheskoĭ khimii* (*Problèmes théoriques de chimie organique*).

24° K. I. MEĬER. *Morfogenija vyschikh rasteniĭ* (*Morphogénie des végétaux supérieurs*).

25° Société des naturalistes de Moscou. Section anthropologique. *Materialy konferentsii po morfologii tcheloveka* (*Matériaux de la Conférence sur la morphologie de l'homme*).

26° I. N. Verkhovskaja, N. A. Gabelova, E. G. Zinov'eva, V. M. Kletchkovskiĭ, A. M. Kouzin, Ia. V. Mamoul', E. G. Plychevskaja, G. M. Frank, Ia. L. Chekhtman. *Metod metchenykh atomov v biologii* (*Méthode des atomes marqués en biologie*).

27° I. S. Egorov. *Vydelenie mikrobov-antagonistov i biologitcheskie metody outcheta ikh antibiotitcheskoĭ aktivnosti* (*Sécrétion des éléments bactériolitiques et méthode biologique de calcul de leur activité antibiotique*).

Il signale également un fascicule multicopié :

Délégation générale à la recherche scientifique et technique. *Le Progrès scientifique. Notes de lecture.* N° 1.

(1) *Comptes rendus*, 217, 1943, p. 672; 218, 1944, p. 64; 240, 1955, p. 490; 241, 1955, p. 1025; 250, 1960, p. 2799.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

DIFFRACTION ÉLECTRONIQUE. — *Transformations observées dans des couches minces d'alliages fer-aluminium chauffées dans l'air ou dans le vide.* Note de Mmes **Pierrette Pépin**, **Léa Tertian** et M. **Jean-Jacques Trillat**.

Les alliages fer-aluminium présentent à l'heure actuelle un intérêt particulier pour certains problèmes qui se posent dans la construction de piles atomiques. La plupart des auteurs qui ont étudié le système Fe-Al font état des travaux déjà anciens de Bradley et Jay (1), (2) qui comportent une étude complète, par rayons X, des alliages Fe-Al contenant de 0 à 50 atomes % d'aluminium (soit 0 à 33 % en poids).

Jusqu'à 18 atomes % d'aluminium, le réseau cubique centré du fer α existe encore, légèrement dilaté, les atomes d'aluminium remplaçant au hasard les atomes de fer. Au-delà de cette teneur, les composés ordonnés Fe_3Al et FeAl peuvent apparaître dans certains domaines de concentration et de température figurant sur le diagramme d'équilibre proposé par Bradley et Jay, Taylor et Jones (6) et Queen-Kuczynski (7) (*fig.* 1).

La structure ordonnée Fe Al se rencontre dans un large intervalle d'alliages trempés et recuits, la composition idéale correspond à la formule FeAl avec 50 atomes % d'aluminium (33 % en poids), les atomes d'aluminium remplaçant tous les atomes de fer situés au centre des mailles : on a alors une surstructure qui correspond à un réseau cubique du type CsCl de maille 2,89 Å.

La structure ordonnée Fe_3 Al se rencontre seulement dans certains alliages recuits, la composition idéale correspond à 25 atomes % d'aluminium (13,8 % en poids) : le nouveau réseau s'obtient en considérant un cube formé de huit mailles de fer α et en remplaçant, dans quatre de ces huit mailles, alternativement, l'atome central de fer par un atome d'aluminium. La nouvelle maille est cubique faces centrées avec une arête double de celle de FeAl, soit sensiblement 5,78 Å.

Après Bradley et Jay, plusieurs auteurs (3), (4), (5) ont relié la formation de ces composés ordonnés à des anomalies apparentes de certaines propriétés physiques et tout particulièrement de propriétés électriques et magnétiques.

Nous appuyant sur ces données, nous avons cherché à suivre, par diffraction électronique, l'évolution de couches minces obtenues par évaporation thermique dans le vide, d'alliages Fe-Al de composition connue : 1° un alliage à 13,6 % d'aluminium en poids (composition très voisine de Fe_3Al)

préparé aux aciéries de Pompey; 2° un alliage à 30 % (composition voisine de Fe Al) et un alliage à 20 %; ces deux derniers alliages ayant été préparés au Centre d'Études nucléaires de Saclay par M. Cabane.

La préparation de la couche mince d'alliage est effectuée par condensation sur une face fraîchement clivée de chlorure de sodium et la couche métallique est recueillie sur une grille après dissolution du sel dans l'eau distillée.

Si l'alliage est vaporisé en totalité, on peut admettre que les proportions de fer et d'aluminium dans cette couche sont sensiblement les mêmes

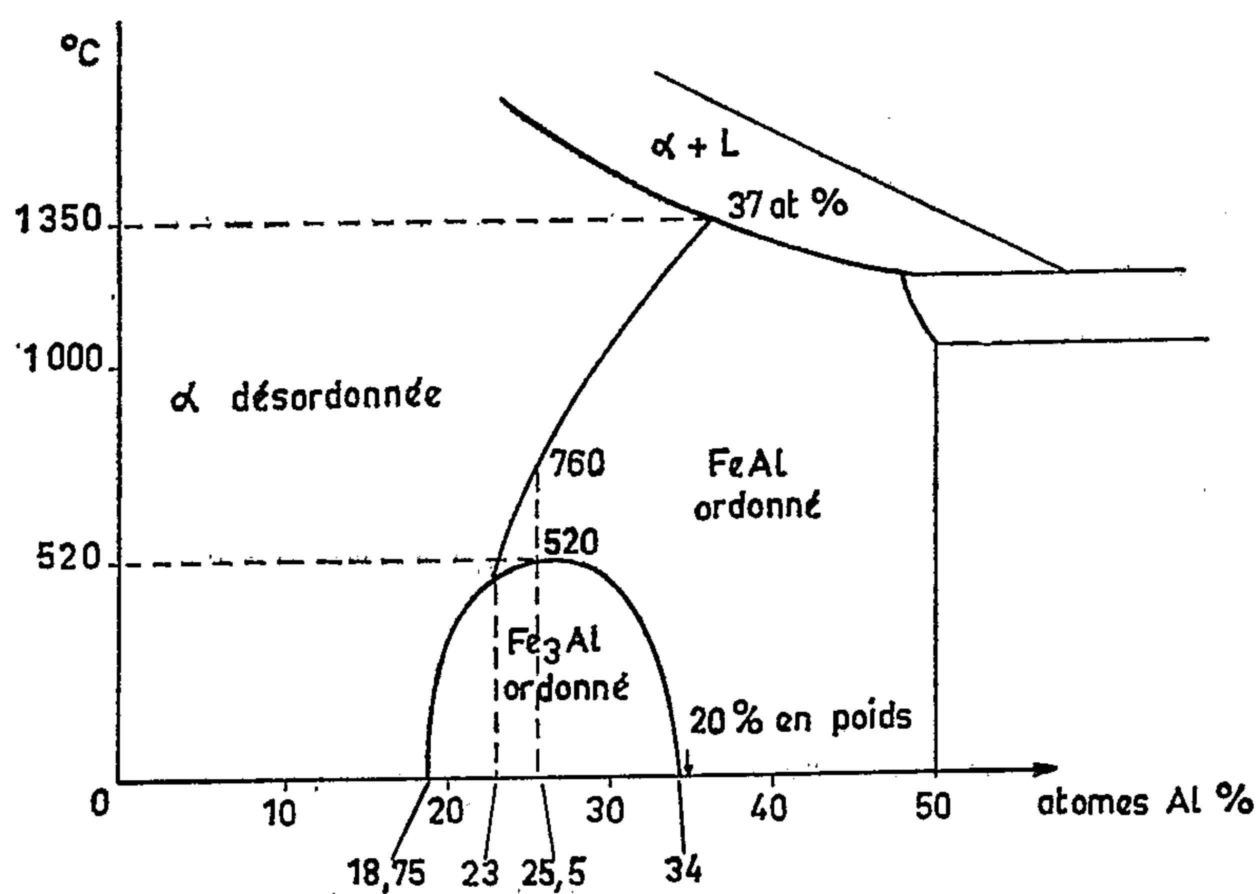


Fig. 1.

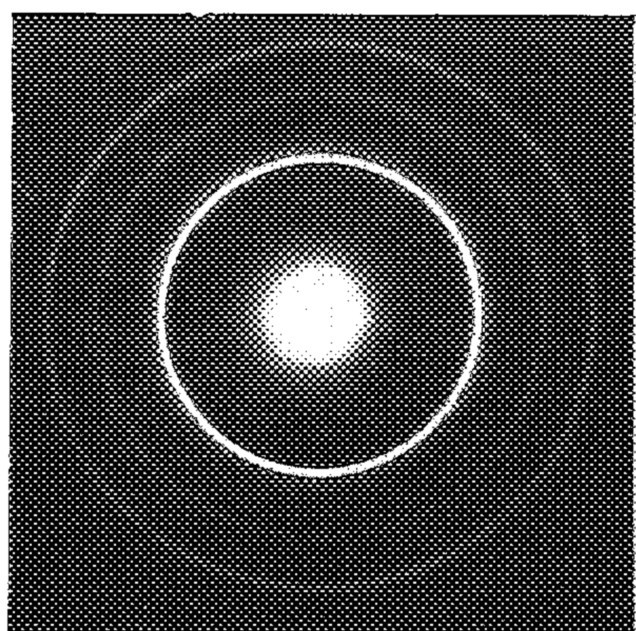
que dans l'alliage vaporisé; à l'appui de cette hypothèse, on peut citer les travaux de J.-J. Trillat et N. Takahashi ([8]) sur les alliages aluminium-cuivre.

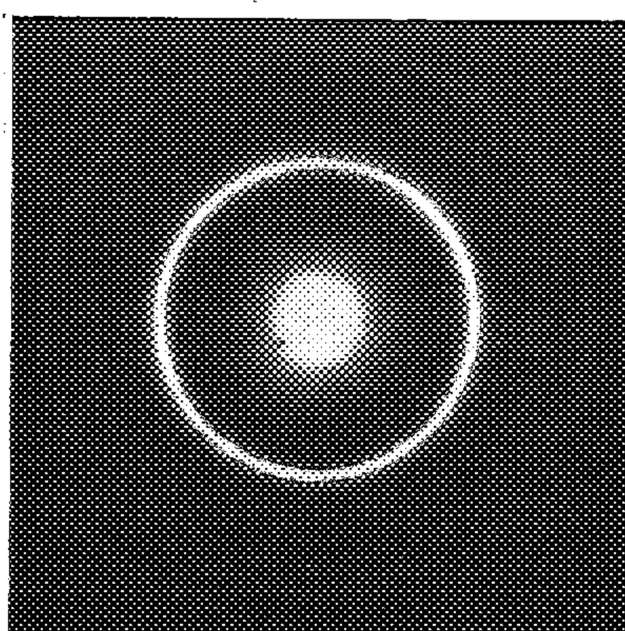
NATURE DES COUCHES MINCES Fe + Al CONDENSÉES SUR NaCl. — *a. Condensation sur* NaCl *froid* (*à température ambiante*). — Les alliages à 13,6 et 20 % d'aluminium donnent un diagramme très net et relativement fin (*fig.* 2), identique à un diagramme de fer α dont la maille serait *légèrement dilatée* (2,90 Å au lieu de 2,86 Å). L'alliage à 30 % donne un

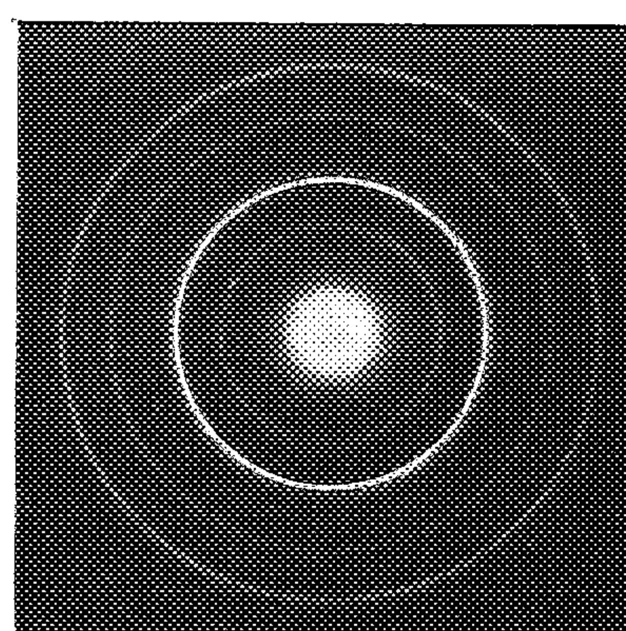
EXPLICATION DES PLANCHES.

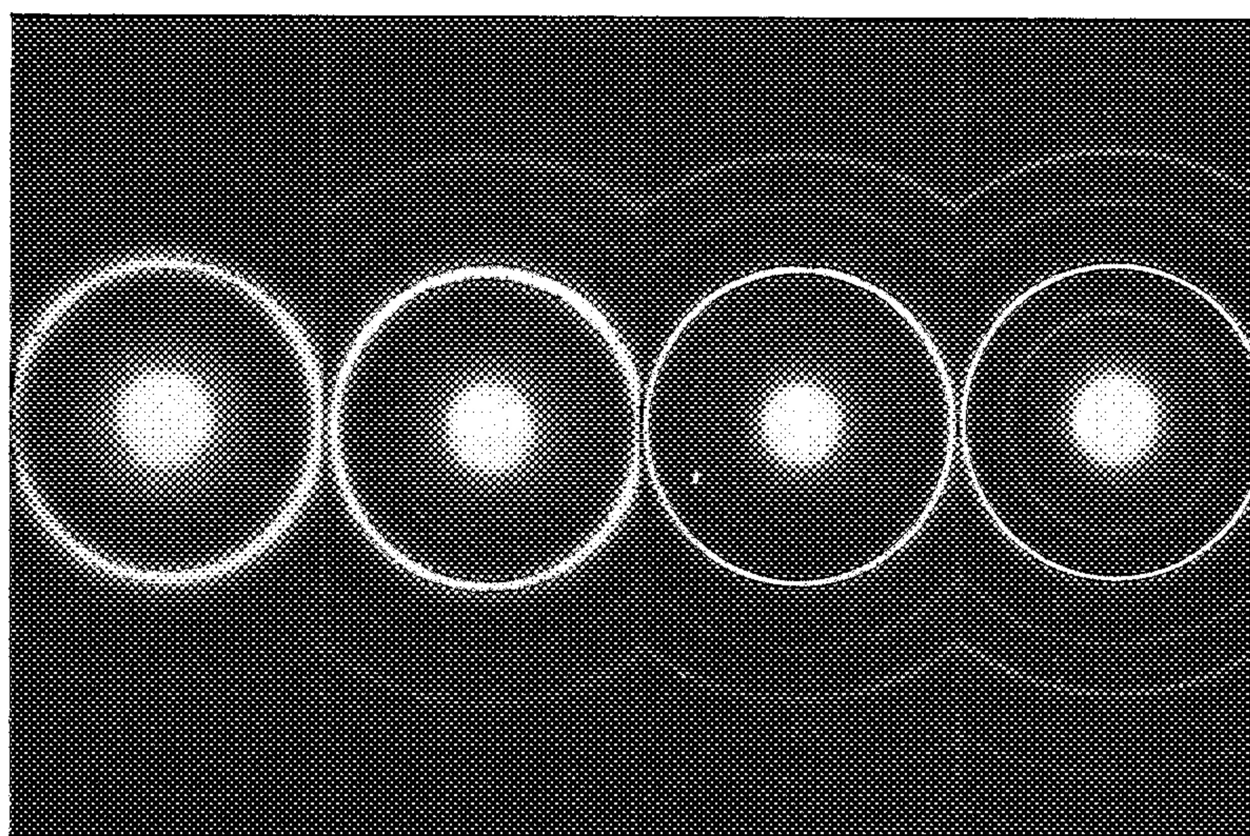
PLANCHE I.

Fig. 2. — Alliages à 13,6 et 20 % vaporisés sur NaCl froid (Fe α dilaté).
Fig. 3. — Alliage à 30 % vaporisé sur NaCl froid.
Fig. 4. — Alliage à 30 % vaporisé sur NaCl chauffé à 400° C (FeAl).
Fig. 5. — *a.* 20°; *b.* 300°; *c.* 380°; *d.* 600°. (Alliage à 30 % vaporisé sur NaCl froid puis chauffé dans le diffractographe sous 2.10^{-5} mm Hg. Formation du composé FeAl.)
Fig. 6. — *a.* 20°; *b.* 425°; *c.* 500°; *d.* 650°; *e.* 750°. (Alliage à 13,6 ou 20 % vaporisé sur NaCl puis chauffé sous 2.10^{-5} mm Hg, le carbure Fe_3AlC apparaît dès 425° et se décompose vers 750° en donnant Fe_3C et Al_2O_3.)


Fig. 2.


Fig. 3.


Fig. 4.


a. *b.* *c.* *d.*
Fig. 5.

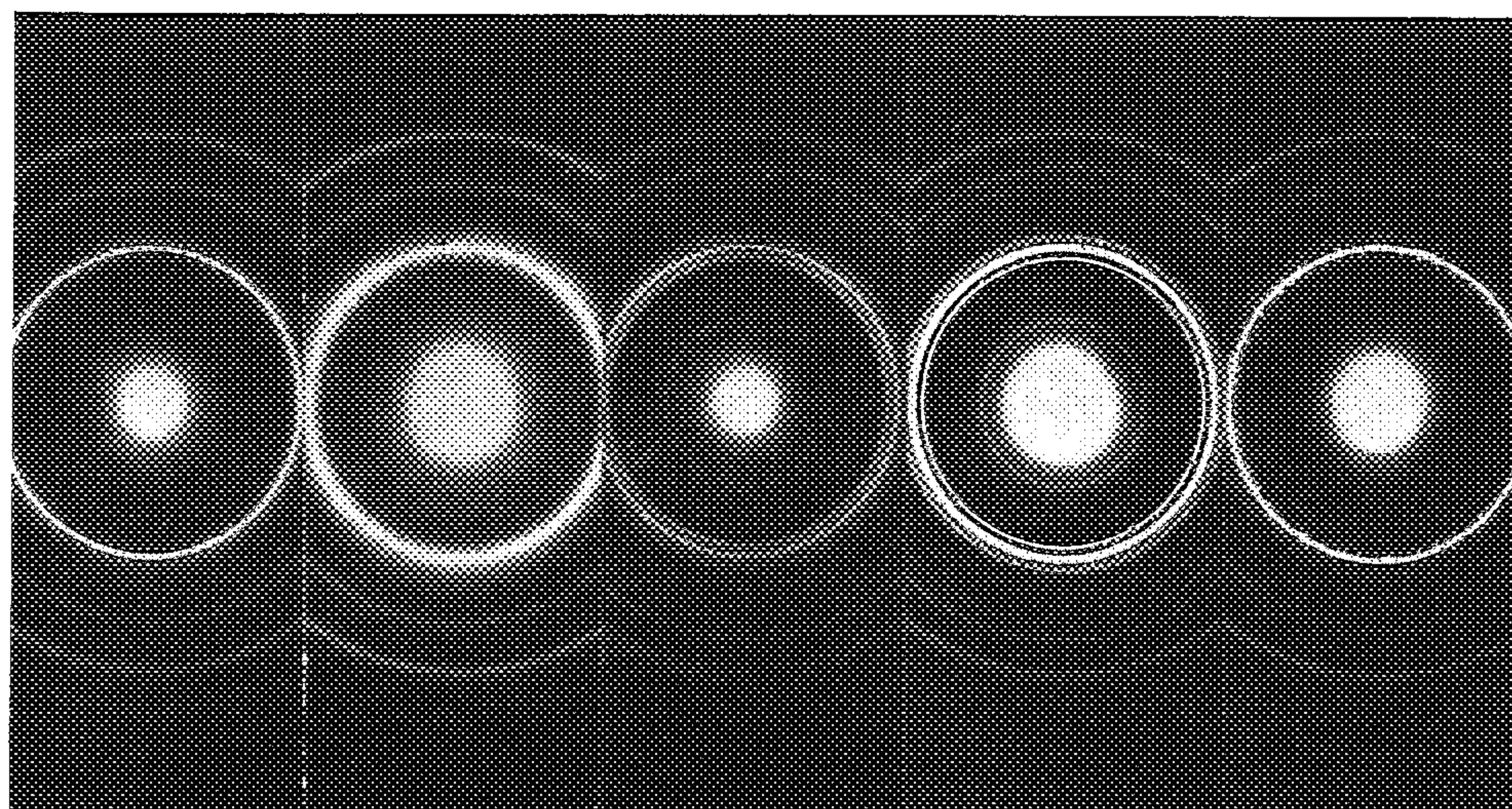

a. *b.* *c.* *d.* *e.*
Fig. 6.

PLANCHE II.

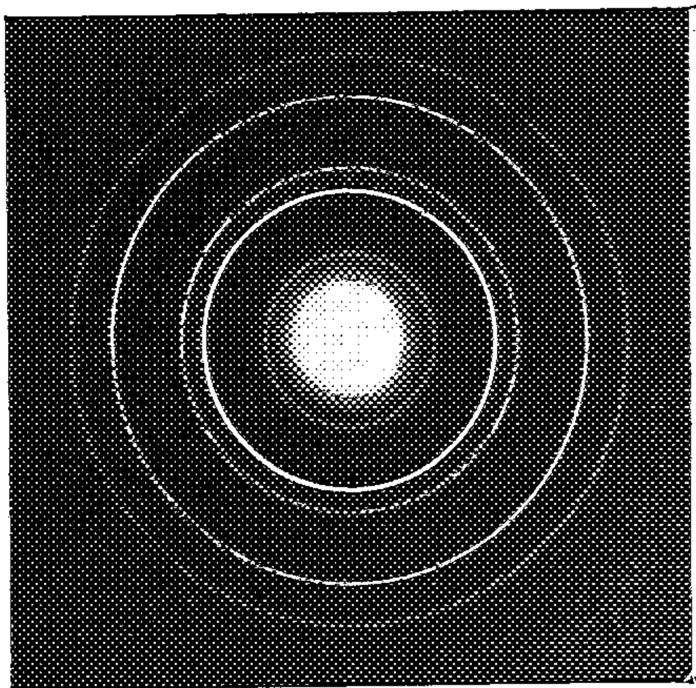


Fig. 7.

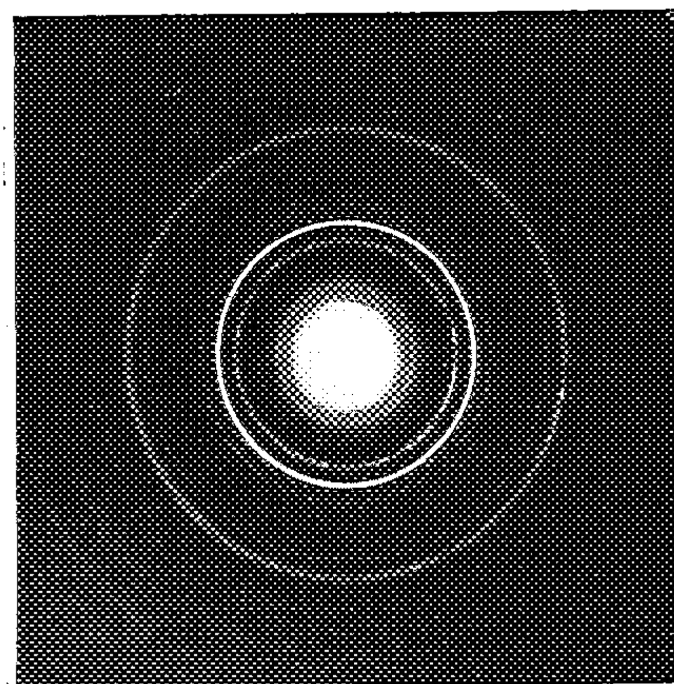


Fig. 8.

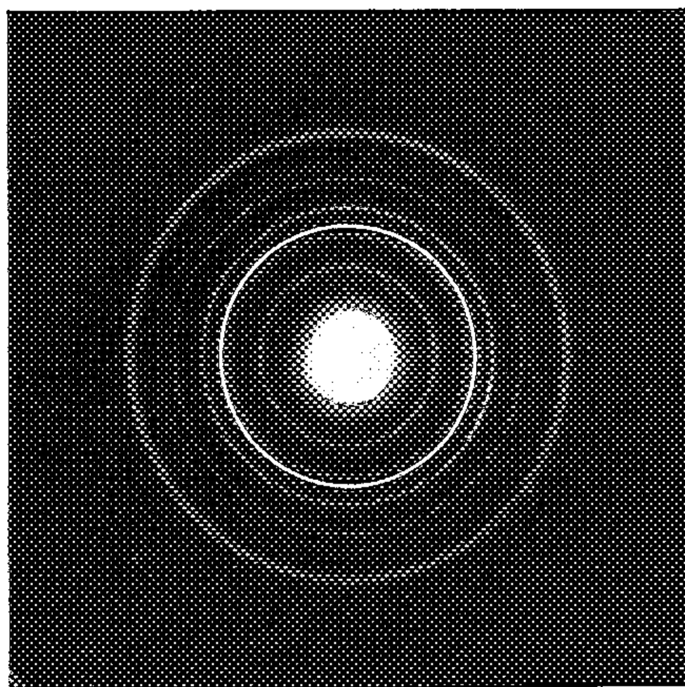


Fig. 9.

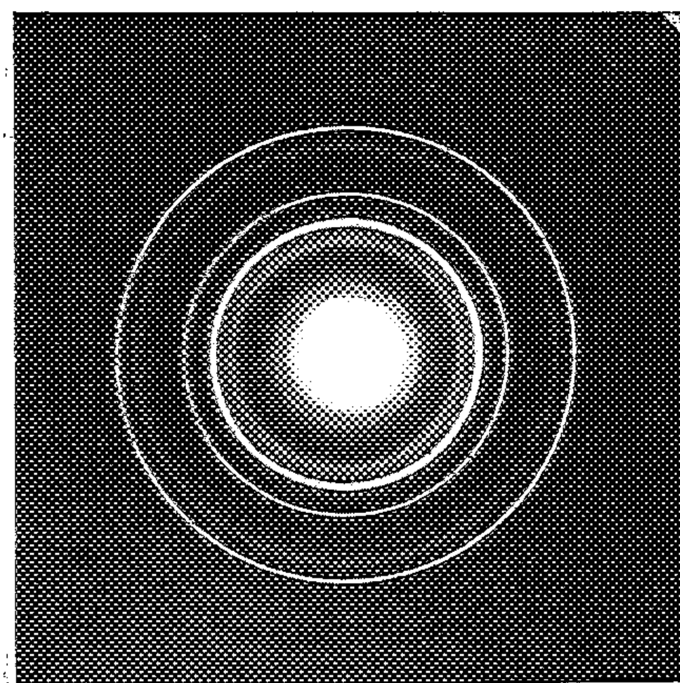


Fig. 10.

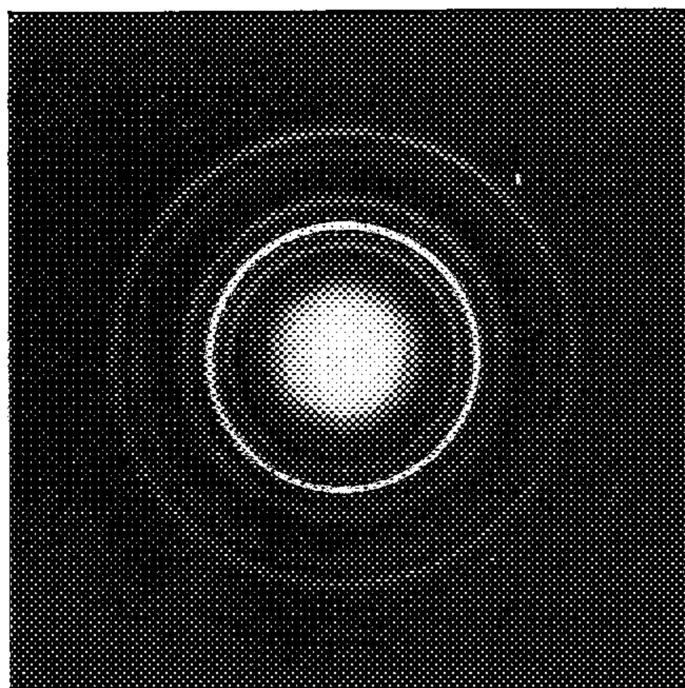


Fig. 11.

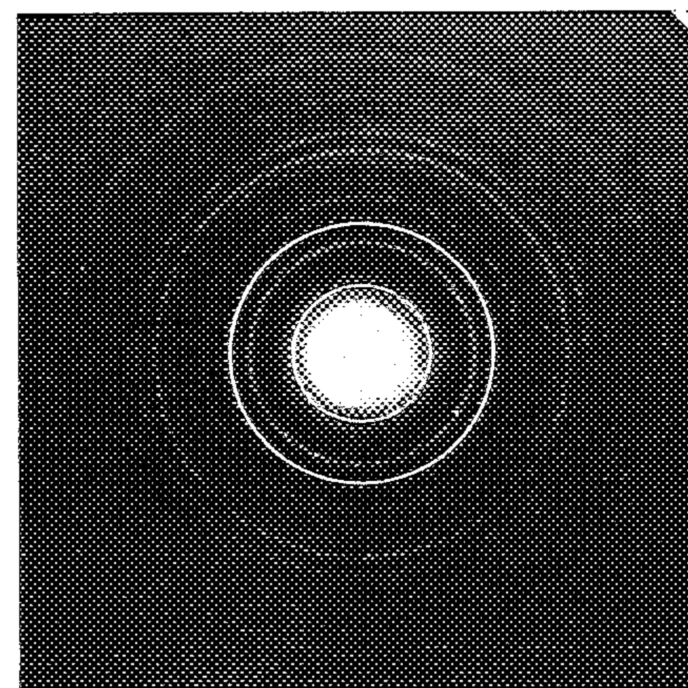


Fig. 12.

PLANCHE II.

Fig. 7. — Carbure mixte Fe_3AlC.
Fig. 8. — Mélange d'oxydes α-Fe_2O_3 + Fe_3O_4.
Fig. 9. — Oxyde α-Fe_2O_3.
Fig. 10. — Alumine γ-Al_2O_3 (ou η).
Fig. 11. — Mélange d'alumines γ (ou η) + α.
Fig. 12. — Aluminate de fer FeO, Al_2O_3.

diagramme toujours beaucoup plus flou (*fig.* 3) dans lequel on reconnaît distinctement les anneaux très élargis du fer α dilaté. Cette différence d'aspect des diagrammes est systématique et elle est due à la dimension moyenne des microcristaux et peut-être aussi à l'existence de tensions dans les alliages les plus riches en aluminium. Il est à noter que dans les trois cas, le diagramme propre de l'aluminium n'apparaît pas; un phénomène semblable avait été observé par J.-J. Trillat et N. Takahashi pour les alliages Cu-Al (*loc. cit.*).

b. Condensation sur Na Cl *chauffé à* 400°. — Si la condensation des vapeurs de l'alliage est effectuée sur du sel chauffé à 400°, l'alliage à 30 % fournit très facilement le diagramme du composé FeAl (*fig.* 4), comprenant tous les anneaux dus à la surstructure; ce résultat est en accord avec le diagramme d'équilibre (*fig.* 1).

Par contre, avec les deux autres alliages (13,6 et 20 %), les résultats sont beaucoup moins systématiques; suivant les expériences, la surstructure Fe-Al apparaît ou non, mais en aucun cas on n'observe l'arrangement correspondant à Fe_3Al caractérisé par un anneau relativement intense situé au voisinage du centre (3,34 Å).

ÉVOLUTION DES COUCHES MINCES Fe + Al RECUEILLIES SUR NaCl FROID PAR CHAUFFAGE DANS LE VIDE. — *a. Alliage à* 30 %. — En chauffant dans le vide réalisé à l'intérieur du diffractographe (2.10^{-5} mm Hg) une préparation obtenue par condensation sur NaCl froid, on observe l'apparition progressive du composé ordonné FeAl : le diagramme initialement flou (*fig.* 5 *a*) devient de plus en plus net et, dès 300°, les anneaux supplémentaires de FeAl apparaissent. A partir de 400°, on obtient le diagramme de ce composé, auquel peut s'ajouter vers 600° quelques anneaux dus à des traces d'alumine γ (*fig.* 5 *b*, *c*, *d*).

b. Alliages à 13,6 *et* 20 %. — Les préparations obtenues par condensation sur sel froid par évaporation sous vide de ces deux alliages étant chauffées à l'intérieur du diffractographe (2.10^{-5} mm Hg), on constate un phénomène parasite susceptible de masquer et même d'empêcher le réarrangement des atomes d'aluminium dans le réseau; la sensibilité de ces préparations aux traces de carbone présentes malgré toutes les précautions dans l'appareil est en effet telle que, vers 400° apparaissent des anneaux de diffraction supplémentaires qui deviennent suffisamment nets et intenses pour qu'on puisse les identifier de façon certaine avec le

carbure mixte Fe_3AlC, de maille cubique $a = 3{,}76$ Å, mentionné antérieurement par Taylor et Jones [6]. La suite des clichés de la figure 6 montre dès 425° (*fig. b*) le mélange de la solution solide initiale et du carbure mixte; aucune raie de surstructure de Fe_3Al ou $FeAl$ n'est décelable. Si l'on pousse le chauffage au-delà de 700°, on constate que le carbure mixte se décompose en donnant de la cémentite Fe_3C (dont les nombreuses raies sont visibles sur le diagramme à 750°) ainsi qu'un peu d'alumine γ-Al_2O_3 (*fig.* 6 *e*).

Pour confirmer ce résultat, l'on recueille une couche mince vaporisée à partir de l'alliage à 20 % sur une fine membrane de carbone et l'on chauffe l'ensemble carbone + couche d'alliage dans le diffractographe électronique. Dans ces conditions, on obtient vers 600-650° la carburation complète de l'alliage Fe-Al, avec formation du carbure mixte Fe_3AlC représenté sur le diagramme de la figure 7.

Oxydation a l'air des couches minces préparées a partir des alliages a 13,6, 20 et 30 % d'aluminium. — Afin de comparer l'oxydation à l'air des couches minces obtenues par vaporisation à partir des trois alliages étudiés, on les chauffe dans un four électrique à température contrôlée en même temps que des préparations de fer α et d'aluminium purs.

Le chauffage est effectué durant 20 mn à des températures de 200, 400, 600, 800, 900 et 1 000° C; les préparations refroidies rapidement à l'air sont ensuite examinées par diffraction électronique.

Les résultats obtenus dans cette série d'expériences sont rassemblés dans le tableau ci-dessous et les principaux types de diagrammes sont reproduits sur les figures 8 à 12.

Couches minces chauffées au four électrique dans l'air.

T (°C).	Fer α pur.	Al pur.	Fe-Al 13,6%.	Fe-Al 20%.	Fe-Al 30%.
20	Fer α c. c. $a = 2{,}86$ Å	Al c. f. c. $a = 4{,}046$ Å	Fe α dilaté $a = 2{,}90$ Å	Fe α dilaté $a = 2{,}90$ Å	Fe α dilaté Flou
200	Fe α + Fe_3O_4	Al	id. 20° + traces d'oxyde	id. 20° + traces d'oxyde	id. 20° + raies faibles de FeAl
400	α-Fe_2O_3 + Fe_3O_4	Al + traces γ-Al_2O_3	α-Fe_2O_3	α-Fe_2O_3	FeAl + traces γ-Al_2O_3
600	α-Fe_2O_3	γ-Al_2O_3 + raie ∼4,50 (η ?)	α-Fe_2O_3	α-Fe_2O_3	γ (ou η) Al_2O_3
800	α-Fe_2O_3 + Fe_3O_4	γ (ou η) Al_2O_3	α-Fe_2O_3 + Fe_3O_4	α-Fe_2O_3 + Fe_3O_4	γ (ou η) Al_2O_3
900	α-Fe_2O_3 + Fe_3O_4	γ (ou η) Al_2O_3	α-Fe_2O_3 + Fe_3O_4	α-Fe_2O_3 + Fe_3O_4	γ (ou η) + α-Al_2O_3
1 000	α-Fe_2O_3 + Fe_3O_4	γ (ou η) Al_2O_3	Aluminate de fer (FeO, Al_2O_3) + traces d'oxydes de Fe et Al		

1° Jusqu'à 900°, pour les alliages les plus riches en fer (13,6 et 20 % Al), les diagrammes ne comportent que les oxydes α-Fe_2O_3 et Fe_3O_4.

A 900° en particulier, on obtient exactement le même diagramme qu'avec le fer pur (voir *fig.* 8 : mélange α-Fe_2O_3 + Fe_3O_4). Aux températures

inférieures à 900°, ces mêmes alliages donnent un diagramme de α-Fe_2O_3 pur (*fig.* 9) alors que les préparations de fer α pur donnent un mélange en proportions variables de α-Fe_2O_3 et Fe_3O_4.

2° A 400°, l'alliage à 30 % donne le diagramme du composé ordonné FeAl (*fig.* 4). Entre 600 et 800°, cet alliage se comporte comme l'aluminium pur chauffé dans les mêmes conditions et donne le même diagramme (*fig.* 10) (alumine γ + une raie au centre à $\sim$ 4,50 Å qui pourrait appartenir à une alumine voisine, η).

A 900°, on obtient en général un diagramme assez complexe qui semble comporter un mélange d'alumines γ (ou η) et α-Al_2O_3 (*fig.* 11).

3° Enfin, à 1 000°, les trois alliages donnent un même et nouveau diagramme, dans lequel dominent les anneaux du composé spinelle (FeO, Al_2O_3), aluminate de fer cubique $a = 8,12$ Å (*fig.* 12) avec des traces d'oxydes de fer et d'aluminium.

(*) Séance du 20 mars 1961.

(1) A. J. Bradley et H. Jay, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A 136, 1932, p. 210-232.
(2) A. J. Bradley et A. H. Jay, *J. Iron Steel Inst.*, 125, 1932, p. 339-357.
(3) H. Sato, *Science Repts. Research Inst.*, Tôhoku Univ., A 3, 1951, p. 13-23.
(4) H. Musumoto et H. Saito, *Science Repts, Research Inst.*, Tôhoku Univ., A 3, 1951, p. 523-534.
(5) W. D. Bennett, *J. Iron Steel Inst.*, 171, 1952, p. 372-380.
(6) A. Taylor et R. M. Jones, *Phys. and Chem. of Solids*, 6, juillet 1956, p. 16-37.
(7) Queen-Kuczynski, *Trans. Metal. Soc. A. I. M. E. (U. S. A.)*, 215, août 1959, p. 619-622.
(8) N. Takahashi, J.-J. Trillat et A. Saulnier, *Métaux, Corrosion, Industrie*, 28, n° 333, 1953, p. 185-202.

(*Laboratoire de Rayons X du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ARITHMÉTIQUE. — *Au sujet d'une présentation simplifiée de la formule du binome et de propriétés des nombres premiers qui s'en déduisent.* Note de M. **Stéphane Thouvenot**, présentée par M. René Garnier.

A. Notations employées, applications a la formule du binome. — 1. Quels que soient les nombres entiers a, b et n, on peut en utilisant les variables auxiliaires

$$w = (a+b)^2 - ab, \qquad t = ab(a+b) \qquad \text{et} \qquad 6p + K = n;$$

mettre l'expression $\Delta_n = (a+b)^n + (-1)^n(a^n + b^n)$ sous une forme

$$\Delta_n = A\psi_n(w^3, t^2),$$

où ψ_n est un polynome homogène en w^3 et t^2, dont tous les termes sont de poids $6p$ si l'on donne à w et t les poids 2 et 3, et où A est un facteur égal respectivement à w, t, w^2, wt, 1, w^2t, si K est lui-même égal à 2, 3, 4, 5, 6 ou 7.

Si $n = 2q + 1$ (impair), les coefficients de ψ_n sont successivement les suivants :

$$n, \quad \frac{(q-2)(q-3)}{3!}n, \quad \frac{(q-3)(q-4)(q-5)(q-6)}{5!}n, \quad \ldots.$$

Si $n = 2q$ (pair), les coefficients de ψ_n sont

$$2, \quad \frac{1}{1}q(q-2), \quad \frac{1}{2}\,\frac{q(q-3)(q-4)(q-5)}{3!}, \quad \ldots.$$

D'une manière générale, on peut écrire

$$\Delta_n = A\Sigma_{p'} \quad C_{p'}\frac{(q-p'-1)(q-p'-2)\ldots(q-3p')}{(2p'-1)!}(w^3)^{p-p'}(t^2)^{p'},$$

où $C_{p'}$ est égal à q/p' si $n = 2q$, et à $[n(q-3p')]/[2p'(2p'+1)]$ si $n = 2q+1$.

Il est alors facile d'écrire d'une manière très simplifiée le développement du binome $(a+b)^n$.

Exemples :

$$\Delta_{19} = (a+b)^{19} - a^{19} - b^{19} = w^2t.19[w^6 + 7w^3t^2 + 3t^4],$$
$$\Delta_{37} = w^2t.37[w^{15} + 40w^{12}t^2 + 273w^9t^4 + 429w^6t^6 + 143w^3t^8 + 6t^{10}],$$
$$\Delta_{16} = (a+b)^{16} + a^{16} + b^{16} = w^2[2w^6 + 48w^3t^2 + 40t^4].$$

2. L'expression $D_n = (a+b)^n(a^n + b^n) + (-1)^n a^n b^n$, peut se mettre elle aussi sous la forme $A'\Psi_n(w^3t^2)$, où A' est égal à 1, w, w^2, suivant que $n = 3p_1 + 0$, 1 ou 2.

Le coefficient de rang $(p' + 1)$ a le signe de $(-1)^{p'}$ et est égal à

$$\frac{n}{p!}[n-(2p'+1)][n-(2p'+1)-1]\ldots[n-3p'+1].$$

Exemple :

$$D_{11} = \varpi^{11} - 11\varpi^2 t^2(\varpi^6 - 3\varpi^3 t^2 + 2t^4).$$

3. Les expressions Δ et D sont liées trois à trois par les formules de récurrence suivantes :

$$\Delta_{n+3} = \varpi\,\Delta_{n+1} + t\,\Delta_n, \qquad D_{n+3} = \varpi\,D_{n+2} - t^2 D_n.$$

Diverses formules simples peuvent être établies liant entre elles les expressions Δ et D, par exemple :

$$\Delta_{2n+1} = \Delta_n\Delta_{n+1} - (-1)^n t\,D_{n-1}, \qquad \Delta_{2n} = (\Delta_n)^2 - 2(-1)^n D_n,$$
$$D_{2n+1} = D_n D_{n+1} - t^n\Delta_{n+2}, \qquad D_{2n} = (D_n)^2 - 2t^n\Delta_n.$$

B. Cas ou l'indice n est égal a $N = 2q + 1$ premier absolu. — 4. On peut alors écrire les relations suivantes, dont les deux premières auraient pu indépendamment et immédiatement être déduites de la relation classique de Fermat $x^{N-1} \equiv 1$ (N), et où λ désigne un entier > 0 quelconque :

$$D_{\lambda 2q+j} \equiv \Delta_j, \qquad D_{\lambda 2q+j} \equiv D_j, \qquad t^i\,\Delta_{2q-i} \equiv (-1)^i D_i, \qquad t^i\,D_{2q-i} \equiv (-1)^i\Delta_i\ (N).$$

5. On a

(1) Pour $j = -1$, $D_{\lambda 2q-1} \equiv 0$ et pour $j = +1$, $\Delta_{\lambda 2q+1} \equiv 0\ (N)$.

Chacune des relations (1) définit (*cf.* § 1 ci-dessus) deux infinités de polynomes homogènes en ϖ^3 et t^2 congrus à o, qui doivent être si a, $b\,(a + b)$ et ϖ sont premiers avec N, compatibles entre eux. Ils doivent être par suite compatibles avec la congruence à o du plus simple d'entre eux $\varphi_N(\varpi^3, t^2)$, *congruence qui est ainsi associable à chaque nombre premier* N. En général, et à moins d'autres informations sur certaines valeurs particulières de Δ, ce polynome φ est la fonction ψ elle-même (*cf.* § 1) caractérisant Δ_{2N-1}. D'une certaine manière $\varphi_N \equiv 0$ (N) peut être considéré comme une généralisation relative à un groupe de deux nombres a et b de la relation classique de Fermat.

6. L'homogénéité en ϖ^3 et t^2 de la congruence $\varphi_N(\varpi^3, t^2) \equiv 0$ permet entre autres applications intéressantes d'examiner, le cas où, pour un nombre i inférieur à $N - 1$, on pourrait avoir $\Delta_i \equiv 0$ (N).

En ce cas, on doit avoir simultanément $\varphi_N \equiv 0$ et $\Delta_i \equiv 0$ (N), ce qui conduit, soit à une incompatibilité, donc à une absurdité, soit à une relation entre ϖ^3 et t^2 plus simple que $\varphi_N \equiv 0$.

Exemple : $\Delta_6 \equiv 0$ (19) est possible.

$\Delta_i \equiv 0$ (19) n'est possible que si $(2\varpi^3 + t^2)(2\varpi^3 + 3t^2) \equiv 0$ (19) mais, $\Delta_{13} \equiv 0$ (29) conduit à une impossibilité.

7. Si l'on est dans le cas où $\Delta_i \equiv 0$ (N), on peut en posant

$$\Delta_{i+1} \equiv 2x(\mathrm{N}), \qquad \Delta_{i+2} \equiv 3y(\mathrm{N})$$

définir, *pour j quelconque* et pour le module N, des polynomes auxquels sont congrues les différentes expressions Δ_{i+j}. *Ces polynomes sont tous de la même forme et leurs coefficients ne font intervenir ni i ni* N. Ceci peut être considéré comme une généralisation des résultats donnés au paragraphe 1.

Si j est pair, en posant $j = 6p'' + 2\mathrm{K}'' + 4$:

$$\Delta_{i+j} = \mathrm{B} + \wp^{\mathrm{K}''}(\mathrm{P}_1 \wp y + \mathrm{P}_2 t x),$$

B étant égal à 0, 0, $3\,(t^2)^{p''+1}\, y$, si $\mathrm{K}'' = 0$, 1 ou 2.

Si j est impair, en posant $j = 6p'' + 2\,\mathrm{K}'' + 5$:

$$\Delta_{i+j} = \mathrm{B}' + \wp^{\mathrm{K}''}(\mathrm{P}_3 \wp^2 x + \mathrm{P}_4 t y),$$

B étant égal à 0, $2\,(t^2)^{p''+1} x$, $(2/3)\, j\, (t^2)^{p''+1} \wp x$, si $\mathrm{K}'' = 0$, 1 ou 2.

P_1, P_2, P_3, P_4 sont des polynomes homogènes en $\wp^3$ et t^2 dont les coefficients numériques peuvent être donnés par des formules appropriées ayant un lien avec celles donnant les coefficients des expressions Δ.

On peut retrouver à partir des expressions Δ_{i+j} les résultats donnés au paragraphe 1 en faisant $i = 0$, $j = n$, $x = \wp$, $y = t$.

8. On remarquera que la forme des expressions Δ_{i+j} est telle qu'il est possible de définir pour chaque valeur de j une expression *unique et caractéristique, linéaire en x et y indépendante de i et de* N, telle qu'on ait, quels que soient a et b, donc $\wp$ et t :

$$\Delta_{i+j} \equiv \mathrm{E}_j x + \mathrm{F}_j y(\mathrm{N}).$$

Exemple :

$$\Delta_{i+13} = x[2\wp^6 + 20\wp^3 t^2 + 2t^4] + y[15\wp^3 + 12t^2]\wp t.$$

9. x et y ne sont pas quelconques. Ils sont, en effet, quels que soient a, b, i et N, liés par la relation

$$(27y^2 - 4x^2\wp)y - 8x^2(\wp y - tx) \equiv (27t^2 - 4\wp^3)\, t^i(\mathrm{N}).$$

(4, *rue Léon-Bonnat, Paris,* 16e.)

ALGÈBRE. — *Détermination des valeurs propres d'une matrice générale à coefficients réels.* Note (*) de M. **H. Rud Speich**, présentée par M. Gaston Julia.

Pour la détermination des valeurs propres d'une matrice générale à coefficients réels nous avons transformé cette matrice avec la transformation de Householder et Bauer ([1]) ou Givens ([2]). Une matrice symétrique devient donc une matrice tridiagonale, et une matrice générale devient une matrice triangulaire (forme de Hessenberg mais sans normalisation des éléments superdiagonaux à 1) ([3]).

Maintenant nous avons exécuté la détermination du polynome caractéristique au contraire des méthodes usuelles dans l'anneau des polynomes de Tchebichef pour un intervalle a, b.

Pour cela nous remplaçons la valeur propre λ par

$$\lambda = \frac{1}{2}(b-a)\,T_1(x) + \frac{1}{2}(a+b)\,T_0(x) \tag{1}$$

et nous multiplions encore les constantes avec

$$T_0(x) \equiv 1,$$

et nous appliquons alors les formules de récurrence connues.

Les produits des polynomes de Tchebichef sont transformés suivant la formule (2) :

$$T_n(x)\,T_m(x) = \frac{1}{2}(T_{m+n}(x) + T_{m-n}(x)). \tag{2}$$

Pour le reste, le calcul est le même que pour la méthode de Givens ou Hessenberg. *Mutatis mutandis* les formules développées peuvent être appliquées pour le traitement des problèmes propres généraux et des nombres caractéristiques des matrices polynomiales.

Pour la détermination des racines de ce polynome, nous avons appliqué une méthode de Newton peu modifiée. Nous calculons $f(x)$ d'après Clenshaw ([4]), cependant $f'(x)$ et $f''(x)$ d'après la formule de récurrence (3), qui donne un schéma analogue à Clenshaw pour $f'(x)$ et $f''(x)$:

$$T_{n+1}^{(k)}(x) = 2k\,T_n^{(k-1)}(x) + 2x\,T_n^{(k)}(x) - T_{n-1}^{(k)}(x) \tag{3}$$

($k^{\text{ième}}$ dérivée pour l'intervalle -1, $+1$).

En choisisant un intervalle convenable nous avons évité la grande perte des chiffres en déterminant les racines.

(*) Séance du 13 mars 1961.

([1]) A. S. Householder et F. L. Bauer, *Numerische Mathematik*, 1, 1959, p. 29.

([2]) W. Givens, *J. Assoc. Comp. Mach.*, 4, 1957, p. 298.

([3]) *Cf.* par exemple : E. Bodewig, *Matrix Calculus*, Amsterdam, 1959, p. 413.

([4]) C. W. Clenshaw, *Math. Tables and other aids to computation*, 9, 1955, p. 118.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la stabilité de la solution nulle d'un système différentiel non linéaire dans le cas non autonome.* Note (*) de M. **Maurice Roseau**, présentée par M. Henri Villat.

Cette Note a pour objet de donner une démonstration simplifiée d'un théorème dû à Perron [1], concernant la stabilité de la solution nulle du système

$$\frac{dx}{dt} = A(t)x + f(x, t), \tag{1}$$

où n désigne un vecteur d'un espace vectoriel réel à n dimensions, $A(t)$ une matrice d'ordre n continue et bornée dans $t \geqq 0$. Les normes $\|x\|$ et $\|A\|$ sont définies de la manière usuelle par la somme des modules des composantes des x ou des éléments de A.

Suivant la forme donnée par Lefschetz [2], $x = 0$ est asymptotiquement stable pour (1) sous les conditions suivantes : le système linéaire

$$\frac{dx}{dt} = A(t)x, \tag{2}$$

possède une fonction de Liapounoff $V(x, t)$ c'est-à-dire : il existe des fonctions $W(x)$ et $W_1(x)$ respectivement définies positive et négative dans le voisinage de $x = 0$, telles que $W(x) \leqq V(x, t)$, $V'(x, t) \leqq W_1(x)$ dans $\|x\| \leqq a$, $t \geqq \tau$ ($a > 0$, $\tau \geqq 0$) $V'(x, t)$ désignant la dérivée de V suivant les trajectoires de (2); de plus $V(x, t) \to 0$ si $x \to 0$ uniformément par rapport à $t \geqq \tau$. Enfin $f(x, t)$ est une fonction vectorielle continue pour $\|x\|$ assez petite et $t \geqq 0$, telle que $\|f\| = o(\|x\|)$ uniformément par rapport à $t \geqq 0$.

Dans la démonstration qui va suivre on peut se libérer de l'hypothèse que $A(t)$ est bornée dans $t \geqq 0$.

1. Soient $X(t)$ la matrice solution de $dX/dt = A(t)\,X$, $X(0) = E$ (matrice identité), et $X^{-1}(t)$ son inverse. D'après Persidskii l'existence de la fonction de Liapounoff pour l'approximation linéaire a pour conséquence que toute solution $x(t, t_0)$ de (2) définie pour $t \geqq t_0 \geqq \tau$ et telle que $\|x(t_0, t_0)\| = 1$ est bornée dans $t \geqq t_0$ uniformément par rapport à t_0; de plus pour tout nombre m, $0 < m < 1$, il existe T ne dépendant que de m tel que $\|x(t, t_0)\| \leqq m$ si $t \geqq t_0 + T$.

Observant que les vecteurs dont les composantes sont inscrites dans les colonnes de $X(t).X^{-1}(t_0)$ sont de norme unité pour $t = t_0$ et solutions de (2), on en déduit que pour $nm = M < 1$, on a

$$\|X(t).X^{-1}(t_0)\| \leqq M \qquad \text{si} \quad t \geqq t_0 + T.$$

De là on déduit :

$$\|X(t).X^{-1}(s)\| \leqq \gamma \exp[-\alpha(t - s)]. \tag{3}$$

pour $t \geqq s \geqq 0$, où α et γ sont deux constantes positives ($\gamma > 1$). Inversement l'inégalité (3) supposée vraie a pour conséquence que les conditions de Persidskii sont vérifiées.

2. On se propose maintenant d'établir que l'équation (1) possède une solution $x = x(t)$, $x(0) = c$ définie pour $t \geqq 0$, qui tend vers zéro quand $t \to +\infty$ si $\| c \|$ est assez petite. On utilise le théorème de Schauder : si $x \to \mathfrak{T}x$ est une application continue d'un sous-ensemble fermé, convexe $\mathfrak{A}$ d'un espace de Banach $\mathfrak{B}$ dans un sous-ensemble compact $e \subset \mathfrak{A}$, il existe un élément $x \in \mathfrak{A}$ invariant par $\mathfrak{T}$.

Soit $\mathfrak{B}$ l'espace des fonctions vectorielles réelles continues $x(t)$ définies dans $0 \leqq t \leqq \sigma$ ($\sigma < 0$ constante donnée), muni de la norme $\sup_{0 \leqq t \leqq \sigma} \| x(t) \|$. Soit $h(t)$ une fonction scalaire définie pour $t \geqq 0$ telle que $|h(t)| \leqq \eta$, où η est choisi tel que $\| x \| \leqq \eta \Rightarrow \| f(x, t) \| \leqq \varepsilon . \| x \|$ avec $\varepsilon < (\alpha/\gamma)$. L'application

$$\mathfrak{T}x = X(t)c + \int_0^t X(t).X^{-1}(s) f(x(s), s)\, ds \qquad (0 \leqq t \leqq \sigma)$$

est continue et transforme l'ensemble fermé et convexe $\mathfrak{A}$ des éléments x de $\mathfrak{B}$ tels que $\| x(t) \| \leqq h(t)$ ($0 \leqq t \leqq \sigma$) en un sous-ensemble compact de $\mathfrak{A}$ si

$$(4) \qquad \| \mathfrak{T}x \| \leqq \gamma e^{-\alpha t} \| c \| + \gamma\varepsilon \int_0^t e^{-\alpha(t-s)} h(s)\, ds < h(t).$$

On prendra $h(t) = 2\gamma \| c \| \exp[-(\alpha - \gamma\varepsilon) t]$, avec $2\gamma \| c \| < \eta$, et la seconde inégalité de (4) sera vérifiée pour toute valeur de t. Soit $x_1(t)$ invariant par $\mathfrak{T}$; on a $x_1(0) = c$, $c_1 = x_1(\sigma)$, $\| c_1 \| < h(\sigma)$. On applique un argument analogue aux fonctions $x(t)$ continues dans $\sigma \leqq t \leqq 2\sigma$, y vérifiant $\| x(t) \| \leqq h(t)$, qu'on transforme par

$$\mathfrak{T}x = X(t) X^{-1}(\sigma) c_1 + \int_0^t X(t) X^{-1}(s) f(x(s), s)\, ds.$$

On met ainsi en évidence un élément invariant $x_2(t)$ qui peut être considéré comme un prolongement de x_1 puisque $x_2(\sigma) = c_1 = c_1(\sigma)$. Itérant ce procédé de manière évidente on prouve ainsi l'existence d'une solution de l'équation (1) définie pour $t \geqq 0$ et telle que $\| x(t) \| < h(t)$.

3. Si $x(t)$ est une solution de (1), définie pour $t \geqq 0$ et si $\| x(0) \| < (\eta/2\gamma)$, on a

$$(5) \qquad \| x(t) \| < 2\gamma \| x(0) \| . \exp[-(\alpha - \gamma\varepsilon) t]$$

et la stabilité asymptotique en résulte. Il suffit d'observer que (5) est sûrement vraie dans le voisinage de $t = 0$. Si t^* est la première valeur de t pour laquelle $\| x(t^*) \| = h(t^*)$, on obtient aisément une contradiction par le jeu de l'inégalité (4).

(*) Séance du 20 mars 1961.

(1) O. PERRON, *Math. Z.*, 32, 1930, p. 703-728.

(2) S. LEFSCHETZ, *Differential equations : Geometric theory*, Interscience, 1957.

ÉQUATIONS DIFFÉRENTIELLES. — *Sur la résolution d'une classe d'équations différentielles à deux fonctions inconnues, avec application à la théorie de l'élasticité.* Note (*) de M. **Ivan Bandić**, présentée par M. René Garnier.

Il s'agit de l'équation différentielle indéterminée

$$(1) \qquad \frac{d^2y}{dx^2} + \varphi(x)\frac{dy}{dx} - \left[f^2(x) + a\frac{df}{dx} + f(x)\varphi(x)\right]y = 0 \qquad (a = \text{Cte}),$$

où $y(x)$ et $f(x)$ sont des fonctions inconnues et $\varphi(x)$ joue le rôle du paramètre.

La résolution de l'équation (1) s'exprime dans le présent travail sous la forme

$$(2) \qquad y = \psi_1(x, \lambda, \alpha, \beta), \qquad f = \psi_2(x, \lambda, \alpha, \beta),$$

où $\lambda(x)$ est la fonction arbitraire et α et β sont des constantes.

Au cours de l'opération on applique également les dérivées relatives de M. Petrović [1].

La dérivée relative du $n^{\text{ième}}$ ordre de la fonction $u = u(x)$ est introduite au moyen de la définition

$$(3) \qquad \Delta_n(u) = \frac{u^{(n)}}{u} \qquad \left(u^{(n)} = \frac{d^n u}{dx^n}\right),$$

d'où l'on trouve divers rapports entre les dérivées relatives, dont on applique ici les suivantes :

$$\Delta_1(uv) = \Delta_1(u) + \Delta_1(v); \qquad \Delta_1\left(\frac{u}{v}\right) = \Delta_1(u) - \Delta_1(v); \qquad \Delta_1(u^n) = n\Delta_1(u);$$

$$\Delta_2(u) = \Delta'_1(u) + \Delta_1^2(u); \qquad \Delta_1\left(\exp\int u\,dx\right) = \exp\int \Delta_1(u)\,dx = u.$$

Il s'ensuit immédiatement de (3)

$$(4) \qquad \Delta_2(u) - \Delta_2(v) = \Delta_1\left(\frac{u}{v}\right)\Delta_1\left[uv\Delta_1\left(\frac{u}{v}\right)\right],$$

où

$$u = u(x), \qquad v = v(x).$$

1° Lorsqu'on introduit dans (1), au lieu de $f(x)$, la fonction $z(x)$ par la substitution

$$(5) \qquad \Delta_1(z) = f(x), \qquad \text{c'est-à-dire} \quad z = \exp\int f(x)\,dx,$$

on obtient

$$\Delta_2(y) - \Delta_2(z) + \varphi[\Delta_1(y) - \Delta_1(z)] = \Delta_1^2(z) + a\Delta'_1(z) - \Delta_2(z),$$

ou

$$\Delta_1\left(\frac{y}{z}\right)\Delta_1\left[yz\Delta_1\left(\frac{y}{z}\right)\exp\int\varphi\,dx\right] = (a-1)\,\Delta'_1(z).$$

En conséquence de l'introduction de la fonction arbitraire $\lambda(x)$ au moyen de la substitution

(6) $$\Delta_1\left(\frac{y}{z}\right) = \lambda, \quad \text{c'est-à-dire} \quad y = \alpha z \exp\int \lambda\, dx = \alpha \exp\int (f+\lambda)\, dx \qquad (\alpha = \text{Cte})$$

la dernière équation apparaît sous la forme

$$\lambda\Delta_1\left[\lambda z^2 \exp\int (\lambda + \varphi)\, dx\right] = (a-1)\,\Delta'_1(z),$$

d'où l'on trouve, prenant en considération (5)

$$\lambda' + \lambda^2 + \lambda\varphi + 2\lambda f = (a-1)f'$$

et c'est une équation linéaire par rapport à la fonction inconnue $f(x)$, dont la solution est

(7) $$f = \frac{\theta}{a-1}\left(\beta + \int \frac{\lambda' + \lambda^2 + \varphi\lambda}{\theta}\, dx\right); \qquad \theta = \exp\frac{2}{a-1}\int \lambda\, dx \qquad (\beta = \text{Cte}).$$

De (6) on obtient maintenant

(8) $$y = \alpha \exp\int\left[\lambda + \frac{\theta}{a-1}\left(\beta + \int \frac{\lambda' + \lambda^2 + \varphi\lambda}{\theta}\, dx\right)\right] dx.$$

Par conséquent, on a donné aux relations (7) et (8) la résolution de forme (2) de l'équation (1).

2° L'équation (1) peut être traitée également comme une équation linéaire du deuxième ordre par rapport à la fonction inconnue $y(x)$, dans laquelle $f(x)$ et $\varphi(x)$ sont des paramètres. Cette équation est intégrable si $f(x)$ est donné par la relation (7), car alors on obtient de (8) une intégrale particulière.

Dans ce cas-ci, est intégrable aussi l'équation non homogène

(9) $$\frac{d^2y}{dx^2} + \varphi(x)\frac{dy}{dx} - \left[f^2(x) + a\frac{df(x)}{dx} + f(x)\varphi(x)\right] y = Q(x),$$

où $\varphi(x)$ est la fonction arbitraire.

Son intégrale générale est

(10) $$y = y_1\left[C_1 + \int \mathcal{F}\left(\int \frac{Q}{\mathcal{F} y_1}\, dx + C_2\right) dx\right]; \qquad \mathcal{F} = \frac{1}{y_1^2}\exp\left(-\int \varphi\, dx\right),$$

où y_1 est donné par la relation (8).

3° Par la méthode représentée dans 1° on résout l'équation

(11) $$\frac{d^2\mathfrak{U}}{d\xi^2} - \left[f^2(\xi) + i\mu\frac{df(\xi)}{d\xi}\right]\mathfrak{U} = R(\xi, \mu),$$

où $\mu = \text{Cte}$, $i^2 = -1$, qui apparaît dans un problème de la théorie de l'élasticité ([2]).

L'équation (11), qui représente un cas spécial de l'équation (9) pour $\varphi(x) \equiv 0$, est intégrable si, d'après (7)

$$f(\xi) = \frac{\theta}{a-1}\left(\beta + \int \frac{\lambda' + \lambda^2}{\theta} d\xi\right); \qquad \theta = \exp \frac{2}{a-1} \int \lambda \, d\xi \qquad [\lambda = \lambda(\xi),\ a = i\mu].$$

L'intégrale générale de l'équation (11) est, en vertu de (10)

$$\mathfrak{U} = \mathfrak{U}_1\left(C_1 + \int \frac{1}{\mathfrak{U}_1^2}\left(\int \mathfrak{U}_1 R(\xi, \mu)\, d\xi + C_2\right) d\xi\right),$$

où l'on trouve par (8)

$$\mathfrak{U}_1 = \alpha \exp \int \left[\lambda + \frac{\theta}{a-1}\left(\beta + \int \frac{\lambda' + \lambda^2}{\theta} d\xi\right)\right] d\xi.$$

(*) Séance du 20 mars 1961.

(1) M. PETROVIĆ, *Posebna izdanja Srpske akademije nauka*, knjiga CXI, Beograd, 1936.

(2) O. JENSSEN, *J. Math. Phys.*, 39, n° 1, Baltimore, 1960.

(*Faculté de Pharmacie de l'Université de Belgrade.*)

CALCUL NUMÉRIQUE. — *Remarques concernant l'intégration numérique.* Note (*) de MM. **Édouard Stiefel** et **Heinz Rutishauser**, présentée par M. Gaston Julia.

M. Romberg (1) a proposé une méthode nouvelle pour calculer numériquement une intégrale

$$J=\int_a^b f(x)\,dx.$$

Dans celle-ci on définit les valeurs

$$T_{0,k}=2^{-k}\left[\frac{1}{2}f(a)+\sum_{p=1}^{2^k-1}f\left(a+\frac{b-a}{2^k}p\right)+\frac{1}{2}f(b)\right],$$

qui sont les résultats de la règle des trapèzes avec subdivision de l'intervalle a, b en 2^k parties. Avec ces valeurs M. Romberg forme les combinaisons linéaires

$$T_{1,k}=\frac{4T_{0,k+1}-T_{0,k}}{3},\qquad T_{2,k}=\frac{16T_{1,k+1}-T_{1,k}}{15},$$

ou généralement

$$T_{m,k}=\frac{4^m T_{m-1,k+1}-T_{m-1,k}}{4^m-1}.$$

Ces valeurs sont arrangées dans un tableau triangulaire

$$\begin{array}{llll}T_{0,0} & & & \\ T_{0,1} & T_{1,0} & & \\ T_{0,2} & T_{1,1} & T_{2,0} & \\ T_{0,3} & T_{1,2} & T_{2,1} & T_{3,0}\end{array}$$

On peut démontrer que :

1° Le passage des valeurs $T_{0,k}$ ($k=0, 1, 2, \ldots$) de la première colonne aux valeurs $T_{m,0}$ ($m=0, 1, 2, \ldots$) de la première diagonale est un processus de limitation (transformation linéaire de suite en suite) régulière au sens de Toeplitz. Par conséquent, la suite des $T_{m,0}$ convergera vers l'intégrale si la fonction $f(x)$ est intégrable au sens de Riemann.

2° Chaque valeur $T_{m,k}$ du tableau triangulaire est une combinaison linéaire de valeurs de $f(x)$ à coefficients positifs.

3° L'erreur de $T_{m,0}$ est donnée par la formule

$$J-T_{m,0}=-2(b-a)\frac{\zeta(2m+2)}{2^{m(m+1)}}\left(\frac{b-a}{2\pi}\right)^{2m+2}\int_a^b K_m(x)f^{(2m+2)}(x)\,dx,$$

où $K_m(x)$ est une fonction non négative en $a\leqq x\leqq b$ et

$$\int_a^b K_m(x)\,dx=1.$$

En outre, les dérivées $K_m^{(p)}(a)$ et $K_m^{(p)}(b)$ s'annulent pour $p < 2m + 1$.

4. Sous condition que la fonction $f(z)$ est holomorphe sur l'intervalle fermé $a \leq z \leq b$ dans le plan complexe, la suite des $T_{m,0}$ converge superlinéairement, à savoir

$$|J - T_{m,0}| < N_m = 4(b-a)\left(\frac{b-a}{2\pi r}\right)^{2m+2} \frac{(2m+2)!}{2^{m(m+1)}},$$

où r est un nombre quelconque inférieur au minimum du rayon d'holomorphie de $f(z)$ sur l'intervalle a, b.

Les démonstrations se basent sur la formule de sommation de Poisson et utilisent quelques résultats de la théorie des fonctions loxodromiques. Aussi la fonction ζ de Riemann joue un rôle principal. On peut démontrer par exemple le résultat, que la méthode de Romberg donnera une convergence superlinéaire pour les $T_{m,0}$ pour

$$\int_0^1 f(x)\,dx, \qquad \text{avec} \quad f(x) = \begin{cases} 0 & \text{pour } x = 0, \\ x^{-z} & \text{pour } x > 0 \end{cases}$$

(partie réelle de $z < 1$) seulement si z est négatif entier ou un zéro non trivial de la fonction ζ de Riemann. Ceci sera étudié plus en détail.

Les expériences numériques avec une machine électronique ont montré que le procédé est très satisfaisant.

(*) Séance du 20 mars 1961.

(1) W. ROMBERG, *Vereinfachte numerische Integration. Det Kongelige Norske Videnskaber Selskab Forhandlinger*, Bind 28, 1955, p. 30-36.

CALCUL NUMÉRIQUE. — *Évaluation des erreurs de troncature pour les formules de Runge Kutta relatives au traitement numérique des équations intégrales de type Volterra.* Note (*) de M. **Pierre Pouzet**, présentée par M. Joseph Pérès.

Les formules d'intégration numérique par les méthodes de Runge Kutta pour les équations intégrales de type Volterra ([1]) montrent que le processus utilisé revient en fait à résoudre le système fonctionnel :

$$(\mathrm{I}) \qquad \begin{cases} (1) & \dfrac{\partial}{\partial s}\psi(x, s) = \mathrm{G}[x, s, \varphi(s)], \\ (2) & \varphi(x) = \mathrm{F}[x, \psi(x, x)], \end{cases}$$

en déterminant la solution de (1) satisfaisant à $\psi(x, x_0) = 0$.

Ce point de vue s'étend aux équations intégrodifférentielles ([1]).

Remarquons que la seule opération d'intégration numérique se fait sur l'équation (1), le calcul de φ pour $x_n = x_0 + nh$ étant réalisé après n pas d'intégration de longueur h portant sur cette équation (1) dans laquelle $x = x_n$.

Notations et définitions :

$\psi(x, s)$, $\varphi(x)$, solution exacte de (I);

$\psi_n(x)$, φ_n valeurs obtenues par les formules pour $\psi(x, x_n)$, $\varphi(x_n)$;

$\psi^*(x, s)$, $\varphi^*(x)$, fonctions approximant $\psi(x, s)$, $\varphi(x)$ telles que

$$\psi^*(x, x_n) = \psi_n(x); \quad \varphi^*(x_n) = \varphi_n,$$

$\eta(x, s)$, $\lambda(x)$, erreurs sur $\psi(x, s)$, $\lambda(x)$;

$$\psi(x, s) = \psi^*(x, s) + \eta(x, s); \qquad \varphi(x) = \varphi^*(x) + \lambda(x),$$

$\psi_n(x, s)$, $\varphi_n(x)$, solution de (I) telle que $\psi_n(x, x_n) = \psi_n(x)$.

$\varepsilon_{n+1}(x) = \psi_n(x, x_{n+1}) - \psi_{n+1}(x)$, erreur sur le $(n+1)^{\text{ième}}$ pas dans l'intégration de (1).

$\delta\varepsilon(x, s)$, fonction en escalier (densité d'erreur par pas) définie par

$$\delta\varepsilon(x, s) = \frac{\varepsilon_{n+1}(x)}{h} \qquad \text{si} \qquad s \in \,]x_n, x_{n+1}].$$

Équations fonctionnelles vérifiées par $\eta(x, s)$ *et* $\lambda(x)$. — A partir de (I) et des définitions précédentes, en linéarisant les calculs par rapport à $\eta(x, s)$ et $\lambda(x)$, on obtient

$$\eta(x, u_{n+1}) - \eta(x, u_n) = \varepsilon_{n+1}(x) + \int_{u_n}^{u_{n+1}} \mathrm{G}'_t\,[x, s, \varphi_n(s)]\,\lambda(s)\,ds,$$

d'où l'on déduit en posant

$$\mathrm{H}_n(x) = \mathrm{G}'_t\,[x, u_n, \varphi^*(u_n)]\,\mathrm{F}'_y\,[u_n, \psi^*(u_n, u_n)],$$

l'équation de propagation

$$(3)\qquad \eta(x, u_{n+1}) - \eta(x, u_n) = \varepsilon_{n+1}(x) + h\,\mathrm{H}_n(x)\,\eta(u_n, u_n),$$

$\lambda(x)$ satisfait à l'équation intégrale

$$(4)\qquad \lambda(x) = \mathrm{F}'_y[x, \psi^*(x, x)]\left[\int_{x_0}^{x} \delta\varepsilon(x, s)\,ds + \int_{x_0}^{x} \mathrm{G}'_t[x, s, \varphi^*(s)]\,\lambda(s)\,ds\right]$$

que l'on saura intégrer si l'on connaît les erreurs par pas.

Évaluation des erreurs par pas. — Plaçons-nous au $(n+1)^{\text{ième}}$ pas. Considérons les solutions $\psi_n(x, s)$, $\varphi_n(x)$ du système (I). Soient $\zeta(x, s)$, $\mu(x)$ les erreurs commises dans l'intégration numérique pour l'approximation de ces fonctions.

Nous posons $\zeta_n(x) = \zeta(x, u_n)$; on a pour $j \geqq 0$:

$$(5)\qquad \psi_n(x, u_{n+j}) = \psi_{n+j}(x) + \zeta_{n+j}(x),$$

$$(6)\qquad \frac{\partial}{\partial s}\psi_n(x, u_{n+j}) = \mathrm{G}_{n+j}(x) + \mathrm{H}_{n+j}(x)\,\zeta_{n+j}(u_{n+j}),$$

équation déduite de l'équation (1) en linéarisant les calculs avec

$$\mathrm{G}_{n+j}(x) = \mathrm{G}[x, u_{n+j}, \varphi_{n+j}]$$

$\zeta(x, s)$ satisfait à l'équation de propagation (3) d'où l'on déduit en négligeant les termes d'ordre supérieur à 1 en h :

$$\zeta_n(x) = 0, \qquad \zeta_{n+1}(x) = \varepsilon_{n+1}(x);$$

pour $j \geqq 2$:

$$\zeta_{n+j}(x) = \sum_{k=1}^{j} \varepsilon_{n+k}(x) + h\sum_{k=1}^{j-1} \mathrm{H}_{n+k}(x)\sum_{i=1}^{k} \varepsilon_{n+i}(u_{n+k}).$$

En utilisant les relations liant les valeurs d'une fonction en des abscisses équidistantes de h et les valeurs de sa dérivée première [2], on obtient [en prenant pour fonction $\psi_n(x, s)$, x constant, s variable] à partir des formules (5) et (6) des expressions permettant une estimation de $\varepsilon_n(x)$.

Aux formules de Runge Kutta classiques, on peut associer la formule d'évaluation

$$20\left[\varepsilon_n(x) - \left(\frac{h}{2}\right)\mathrm{H}_n(x)\,\varepsilon_n(u_n)\right] = h[\mathrm{G}_{n+1}(x) + 9\mathrm{G}_n(x) + 9\mathrm{G}_{n-1}(x) + \mathrm{G}_{n-2}(x)]$$
$$- \frac{11}{3}\psi_{n+1}(x) - 9\psi_n(x) + 9\psi_{n-1}(x)$$
$$+ \frac{11}{3}\psi_{n-2}(x) + o(h^7)$$

qui permet l'évaluation de $\varepsilon_n(u_n)$ et de là $\varepsilon_n(x)$ pour tout x.

On en déduit $\mathrm{E}(x) = \int_{x_0}^{x} \delta\varepsilon(x, s)\,ds$ puis $\lambda(x)$ au moyen de (4).

Exemple numérique. — Considérons l'équation intégrale

$$\varphi(x) = e^{-x^2}(1 + x^2) + x - 1 + \int_0^x x^2 e^{-xs} \varphi(s)\, ds$$

que nous traitons par les formules classiques de Runge Kutta ($q = 4$). La solution est $\varphi(x) = x$.

x.	$E(x)$ calculé.	$\lambda(x)$ calculé.	$\lambda(x)$ exact.
0,1..........	$-0{,}012.10^{-9}$	$-0{,}012.10^{-9}$	$-0{,}012.10^{-9}$
0,2..........	— 0,32 »	— 0,32 »	— 0,30 »
0,3..........	— 1,9 »	— 1,9 »	— 1,9 »
0,4..........	— 6,4 »	— 6,5 »	— 6,5 »
0,5..........	— 14,8 »	— 15,2 »	— 15,2 »
0,6..........	— 25,8 »	— 27,1 »	— 27,1 »
0,7..........	— 35,4 »	— 38,2 »	— 38,3 »
0,8..........	— 37,7 »	— 42,5 »	— 42,6 »
0,9..........	— 26,8 »	— 33,8 »	— 33,7 »
1,0..........	1,5 »	— 8,4 »	— 6,6 »
1,1..........	49,3 »	40,7 »	41,5 »
1,2..........	117 »	111 »	112 »
1,3..........	204 »	203 »	206 »
1,4..........	311 »	318 »	323 »
1,5..........	440 »	458 »	466 »
1,6..........	594 »	623 »	637 »
1,7..........	776 »	817 »	828 »
1,8..........	990 »	1 042 »	1 074 »
1,9..........	1 240 »	1 302 »	1 348 »
2,0..........	1 530 »	1 600 »	1 665 »

(*) Séance du 6 mars 1961.

(1) P. POUZET, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1719.

(2) J. KUNTZMANN, *Évaluation de l'erreur sur un pas dans les méthodes à pas séparés* (*Chiffres*, 2e année, n° 2, p. 97-102).

MÉCANIQUE DES SOLS. — *Calcul en plasticité du profil limite d'un talus en terre.* Note (*) de M. ÉTIENNE LEFLAIVE, présentée par M. Albert Caquot.

Nous nous proposons de déterminer, au moyen d'un calcul approché, le profil du talus d'un massif pesant en terre, limité d'autre part par un plan, horizontal ou incliné de i sur l'horizontale; le massif se trouve en tous ses points en état d'équilibre limite plan (dans un plan vertical); chemin faisant, on obtient la répartition des contraintes dans le massif.

Le calcul repose sur la propriété classique suivante : le long des multiplicités caractéristiques des équations aux dérivées partielles de l'équilibre limite, on a

$$|\tau_{nt}| = (\sigma_n + \mathrm{H})\,\mathrm{tg}\,\rho,$$

où ρ est l'angle de frottement interne, σ_n est la contrainte normale et τ_{nt} la contrainte tangentielle à la caractéristique.

Rappelons qu'en variables ξ et η, employées par V. V. Sokolovsky, les équations indéfinies du problème s'écrivent

$$\frac{\partial\xi}{\partial x} + \mathrm{tg}\left(\frac{\xi-\eta}{2} + \mu\right)\frac{\partial\xi}{\partial y} = -\frac{\gamma\cos i(\varphi-\mu) - \gamma\sin i\cos(\varphi-\mu)}{2\sin\rho\cos(\varphi-\mu)},$$

$$\frac{\partial\eta}{\partial x} + \mathrm{tg}\left(\frac{\xi-\eta}{2} - \mu\right)\frac{\partial\eta}{\partial y} = \frac{\gamma\cos i\sin(\varphi+\mu) - \gamma\sin i\cos(\varphi+\mu)}{2\sin\rho\cos(\varphi-\mu)},$$

avec $\mu = (\pi/4) - (\rho/2)$; σ est la contrainte moyenne fictive; φ est l'angle de la contrainte principale majeure avec O x; γ est le poids spécifique du massif.

On a posé

$$\xi = \frac{\mathrm{cotg}\,\rho}{2}\log\frac{\sigma}{\mathrm{K}} + \varphi,$$

$$\eta = \frac{\mathrm{cotg}\,\rho}{2}\log\frac{\sigma}{\mathrm{K}} - \varphi.$$

La direction de l'axe Ox est celle de la frontière rectiligne donnée du massif, et Oy la direction perpendiculaire vers le bas (*fig.* 1).

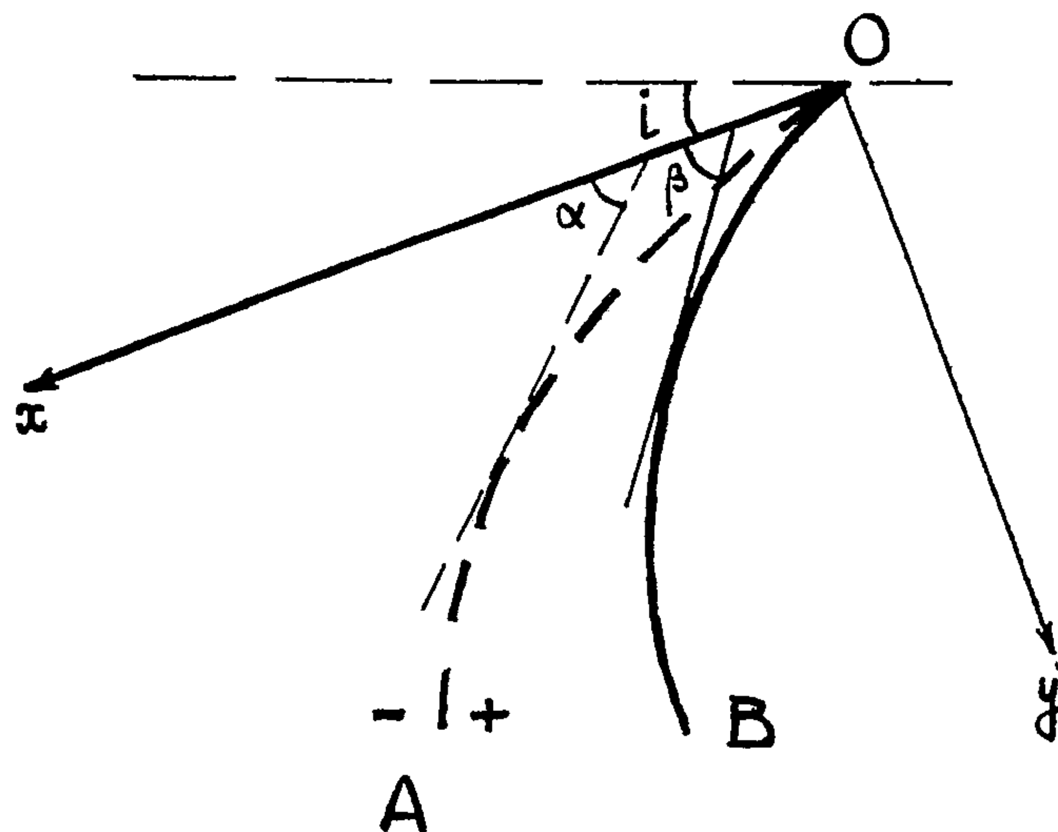
On notera que le profil OB du talus étant *a priori* inconnu, le domaine où l'on cherche les contraintes n'est pas donné; c'est là une des difficultés spécifiques de la question.

Lorsque la portion connue de la frontière est un plan horizontal, et qu'elle supporte une surcharge normale et uniforme, le problème du talus a été résolu (toujours par une méthode approchée) par Sokolovsky; rappelons, en particulier, que si la surcharge est supérieure à $2\,\mathrm{K}\cos\rho/(1-\sin\rho)$ (K étant la cohésion), la tangente au profil du talus à son sommet fait avec l'horizontale un angle $> \pi/2$; les contraintes sont alors continues (mais leurs dérivées sont discontinues le long de deux caractéristiques singulières issues du sommet).

Au contraire, lorsque la frontière donnée n'est soumise à aucune surcharge, le profil du talus est tangent à la frontière plane donnée (horizontale ou inclinée); c'est le cas que nous nous proposons d'étudier. Le schéma utilisé par Sokolovsky cesse alors d'être valable, mais cet auteur a indiqué pour notre cas un schéma comportant une ligne de discontinuité OA pour σ et φ, issue du sommet O. On a dans le système d'axes rectangulaires O xy les conditions suivantes :

— *Le long de* OA :

$$(1)\quad \begin{cases} \varphi_+ = \varphi_- + \Delta - \dfrac{\pi}{2}, & \alpha = \varphi_- + \dfrac{1}{2}(\Delta + \delta) - \dfrac{\pi}{2}, \\ \sigma_+ = \sigma_- \dfrac{\sin(\Delta + \delta)}{\sin(\Delta - \delta)}, & \dfrac{dy}{dx} = \operatorname{tg}\alpha. \end{cases}$$



— *Le long de* OB :

$$(2)\qquad \varphi = \beta, \qquad \sigma = \frac{H}{1 - \sin\rho}, \qquad \frac{dy}{dx} = \operatorname{tg}\beta.$$

— Pour $y = 0$, $\varphi = \pi/2$.

— A l'origine : $\alpha_0 = 0$, $\beta_0 = 0$, δ est l'angle de la contrainte fictive sur un élément tangent à la ligne de discontinuité avec la normale à cette ligne, et Δ est défini par $\sin\Delta = \sin\delta/\sin\rho$.

Étude du voisinage de la singularité à l'origine. — OB et OA étant tangents en O, les méthodes habituelles de tracé du réseau des caractéristiques sont en défaut; c'est pourquoi l'étude *a priori* du voisinage de O est indispensable et constitue, d'ailleurs, la seule difficulté de la question.

Nous remplaçons, au voisinage de O, OA et OB par leurs paraboles osculatrices en O dont nous avons formé les équations :

$$\text{OA}: \ y = \frac{1 + \sin\rho}{4R_0}x^2; \qquad \text{OB}: \ y = \frac{x^2}{2R_0}; \qquad R_0 = \frac{3H\sin\rho}{\gamma\cos i},$$

$1/R_0$ est la courbure en O de OB. On peut alors calculer explicitement la répartition des contraintes au voisinage de l'origine. C'est l'extension des résultats connus pour $i = 0$.

Ce point acquis, on est ramené à un problème aux limites mixtes; le calcul numérique de la solution au moyen de la méthode des caractéristiques se fait alors conformément au schéma donné par Sokolovsky [1].

Résultats numériques. — Les calculs ont été faits pour les valeurs suivantes de i et de ρ :

$$i = 0, \quad 10^\circ, \quad 20^\circ, \quad 30^\circ, \quad 40^\circ;$$

$$\rho = 1^\circ, \quad 10^\circ, \quad 20^\circ, \quad 30^\circ, \quad 40^\circ;$$

la solution obtenue dans les cas $i > \rho$ n'étant valable que sur une certaine hauteur, l'épaisseur d'un tel massif étant limitée. On trouvera dans [2] les tables de valeurs numériques.

(*) Séance du 13 mars 1961.

(1) V. V. SOKOLOVSKY, *Prikladnia Matematika i Mechanika*, 20, 1956, p. 73-85.

(2) E. LEFLAIVE, *Thèse de* 3e *cycle*, Grenoble, 1960 (tirage héliographique).

(*Laboratoires de Mécanique des Fluides, Faculté des Sciences, Grenoble.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Quantification du mouvement du rotateur relativiste.* Note (*) de M. **Francis Halbwachs**, présentée par M. Louis de Broglie.

On utilise la représentation quaternionique de la transformation de Lorentz proposée dans une Note antérieure pour exprimer les variables dynamiques caractérisant un rotateur relativiste. En quantifiant par la méthode ordinaire, on voit que le moment angulaire engendre un système d'opérateurs complexes conjugués dont les fonctions propres sont évidentes. On étudie l'effet des inversions d'espace et de temps ainsi que de la conjugaison de charge.

On quantifie le rotateur relativiste en partant des expressions classiques de l'énergie cinétique et du moment angulaire propre [1]

$$T = \frac{1}{4} I(\dot{b}_\mu)^T(\dot{b}_\mu), \qquad s_{\mu\nu} = I(\dot{b}_\mu)^T(b_\nu).$$

La colonne (b_μ) représentant le tétrapode mobile s'exprime en fonction du tétrapode fixe (a_μ) par

$$(b_\mu) = \Lambda(x^+, x^-)(a_\mu) = L(Q^+)R(Q^-)(a_\mu),$$

où $L(Q^+)$ et $R(Q^-)$ sont les matrices quaternioniques à gauche et à droite correspondant à deux quaternions unimodulaires complexes conjugués de paramètres x_0^+, x_i^+ et x_0^-, x_i^- [2]. L'énergie cinétique devient

$$T = \frac{1}{4} I \,\mathrm{Tr}\{[R^T(\dot{Q}^-)L^T(Q^+) + R^T(Q^-)L^T(\dot{Q}^+)][R(\dot{Q}^-)L(Q^+) + R(Q^-)L(\dot{Q}^+)]\}.$$

Si l'on exprime les matrices au moyen des matrices quaternioniques de base R_i, L_i,

$$R(Q^-) = x_0^-(1) + x_i^- R_i, \qquad L(Q^+) = x_0^+(1) + x_i^+ L_i,$$

on voit, compte tenu de

$$x_0^{+2} + x_i^+ x_i^+ = x_0^{-2} + x_i^- x_i^- = 1$$

que les termes rectangle du produit se réduiront à des combinaisons linéaires des produits $R_i L_j$ qui sont tous de trace nulle. Il reste

$$T = \frac{1}{4} I \,\mathrm{Tr}\{(\dot{x}_0^{+2} + \dot{x}_i^+ \dot{x}_i^+ + \dot{x}_0^{-2} + \dot{x}_i^- \dot{x}_i^-)(1)\},$$

soit

$$T = I(\dot{x}_0^{+2} + \dot{x}_i^+ \dot{x}_i^+ + \dot{x}_0^{-2} + \dot{x}_i^- \dot{x}_i^-).$$

On en tire les moments conjugués

$$p_0^+ = \frac{\partial T}{\partial \dot{x}_0^+} = 2I\dot{x}_0^+, \qquad p_i^+ = \frac{\partial T}{\partial \dot{x}_i^+} = 2I\dot{x}_i^+$$

et de même pour p_0^- et p_i^-.

D'autre part, le moment angulaire devient de la même manière

$$s_{\mu\nu} = \mathrm{I}(a_\mu)^{\mathrm{T}}[\mathrm{R}^{\mathrm{T}}(\dot{\mathrm{Q}}^-)\mathrm{R}(\mathrm{Q}^-) + \mathrm{L}^{\mathrm{T}}(\dot{\mathrm{Q}}^+)\mathrm{L}(\mathrm{Q}^+)](a_\nu)$$

et de même en fonction des b_μ :

$$s_{\mu\nu} = \mathrm{I}(b_\mu)^{\mathrm{T}}[\mathrm{R}(\dot{\mathrm{Q}}^-)\mathrm{R}^{\mathrm{T}}(\mathrm{Q}^-) + \mathrm{L}(\dot{\mathrm{Q}}^+)\mathrm{L}^{\mathrm{T}}(\mathrm{Q}^+)](b_\nu).$$

On voit que $s_{\mu\nu}$ se décompose en deux termes

$$s^-_{\mu\nu} = \mathrm{I}(a_\mu)^{\mathrm{T}}\mathrm{R}^{\mathrm{T}}(\dot{\mathrm{Q}}^-)\mathrm{R}(\mathrm{Q}^-)(a_\nu),$$
$$s^+_{\mu\nu} = \mathrm{I}(a_\mu)^{\mathrm{T}}\mathrm{L}^{\mathrm{T}}(\dot{\mathrm{Q}}^+)\mathrm{L}(\mathrm{Q}^+)(a_\nu)$$

et une décomposition analogue en fonction des b_μ.

Si nous explicitons les matrices en fonction de R_i et L_i, on obtient

$$s^+_{\mu\nu} = \mathrm{I}(\dot{x}^+_0 x^+_k - x^+_0 \dot{x}^+_k - \varepsilon_{ijk}\dot{x}^+_i x^+_j)(a_\mu)^{\mathrm{T}}\mathrm{L}_k(a_\nu)$$

et des expressions analogues pour $s^-_{\mu\nu}$ et pour les expressions utilisant b_μ. On voit alors, en tenant compte des propriétés des L_k et R_k signalées dans notre dernière Note (²), que $s^+_{\mu\nu}$ est selfdual et $s^-_{\mu\nu}$ antidual, et qu'on peut donc les remplacer par des opérateurs vectoriels à trois dimensions du type

$$s^+_k = \mathrm{I}(\dot{x}^+_0 x^+_r - x^+_0 \dot{x}^+_r - \varepsilon_{imr}\dot{x}^+_l x^+_m)\varepsilon_{ijk}(a_i)^{\mathrm{T}}\mathrm{L}_r(\mathrm{Q}_j).$$

Si nous projetons sur le tétrapode fixe en faisant $a^\xi_i = \delta^\xi_i$ il vient

$$s^+_k = \mathrm{I}[\dot{x}^+_i x^+_j - \dot{x}^+_j x^+_i + \varepsilon_{ijk}(\dot{x}^+_k x^+_0 - \dot{x}^+_0 x^+_k)],$$
$$s^-_k = \mathrm{I}[\dot{x}^-_i x^-_j - \dot{x}^-_j x^-_i + \varepsilon_{ijk}(\dot{x}^-_k x^-_0 - \dot{x}^-_0 x^-_k)].$$

De même sur les axes mobiles, avec $b^\xi_i = \delta^\xi_i$:

$$s'^+_k = \mathrm{I}[\dot{x}^+_i x^+_j - \dot{x}^+_j x^+_i - \varepsilon_{ijk}(\dot{x}^+_k x^+_0 - \dot{x}^+_0 x^+_k)],$$
$$s'^-_k = \mathrm{I}[\dot{x}^-_i x^-_j - \dot{x}^-_j x^-_i - \varepsilon_{ijk}(\dot{x}^-_k x^-_0 - \dot{x}^-_0 x^-_k)].$$

Si maintenant on substitue dans ces expressions les moments canoniques $p^\pm_k$ aux dérivées $\dot{x}^\pm_k$ et si l'on quantifie en remplaçant $p^\pm_k$ par $-i\hbar(\partial/\partial x^\pm_k)$, on obtient alors quatre opérateurs quantiques étroitement associés aux opérateurs infinitésimaux étudiés dans notre dernière Note, à savoir :

$$\mathcal{J}^\pm_k = \frac{\hbar}{i}\frac{1}{2}\delta^\pm_k, \qquad \mathcal{J}'^\pm_k = \frac{\hbar}{i}\frac{1}{2}\delta'^\pm_k.$$

La recherche des fonctions propres communes aux six opérateurs commutant $\mathcal{J}^{\pm 2}$, $\mathcal{J}^\pm_3$, $\mathcal{J}'^\pm_3$ fait alors apparaître suivant une méthode connue des produits de fonctions sphériques complexes conjuguées :

$$\mathcal{Y}^{m^+ m^- -m'^+ m'^-}_{l^+ l^-} = \mathrm{Y}^{m^+ + m'^+}_{l^+}(x^+)\,\mathrm{Y}^{m^- - m'^-}_{l^-}(x^-),$$

où l^+ et l^- prennent indépendamment des valeurs positives entières ou demi-entières, et où $m^\pm$ et $m'^\pm$ sont des nombres indépendants compris dans la suite : $-l^\pm, -l^\pm + 1, \ldots, l^\pm - 1, l^\pm$.

Les fonctions $Y_{l^\pm}^{m^\pm m'^\pm}(x^\pm)$ ont alors une forme très simple en fonction des variables quaternioniques $x_0^\pm$, $x_i^\pm$ sur S_3^* : ce sont des *polynomes homogènes harmoniques de degré* $2l^\pm$.

Si nous effectuons sur les deux tétrapodes simultanément l'*inversion d'espace* $J(a_\mu)$, $J(b_\mu)$:

$$J = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix},$$

il vient

$$P\Lambda = J\Lambda J^{-1} = JL(Q^+)J^{-1}JR(Q^-)J^{-1} = L(Q^-)R(Q^+)$$

d'après notre dernière Note, ainsi

$$P\Lambda(x^+, x^-) = \Lambda(x^-, x^+), \qquad P\mathcal{J}_k^\pm = \mathcal{J}_k^\mp, \qquad P\mathcal{J}_k'^\pm = \mathcal{J}_k^\mp$$

soit enfin :

$$P\mathcal{Y}_{l^+l^-}^{m^+m^-m'^+m'^-} = \mathcal{Y}_{l^-+l}^{m^-m^+m'^-m'^+}.$$

Si nous effectuons l'*inversion de temps*, nous devons utiliser la transmutation par

$$J' = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

qui donne le même résultat que J :

$$T\Lambda(x^+, x^-) = \Lambda(x^-, x^+),$$

Mais en outre nous aurons à inverser le sens du parcours du point figuratif sur la ligne $\mathcal{L}$ qu'il décrit sur S_3^*. Il en résulte que $\dot{x}_i^\pm$ change de signe, ainsi que $p_i^\pm$, si bien qu'on aura

$$T\mathcal{J}_k^\pm = -\mathcal{J}_k^\mp, \qquad T\mathcal{J}_k'^\pm = -\mathcal{J}_k'^\mp, \qquad T\mathcal{Y}_{l^+l^-}^{m^+m^-m'^+m'^-}\mathcal{Y}_{l^+l^-}^{-m^--m^+-m'^--m'^+}.$$

Enfin l'opération C = P.T donnera

$$C\mathcal{Y}_{l^+l^-}^{m^+m^-m'^+m'^-} = \mathcal{Y}_{l^+l^-}^{-m^+-m^--m'^+-m'^-}.$$

Tous ces résultats concordent avec ceux obtenus par Vigier et Hillion en utilisant les angles d'Euler dans l'espace-temps [3].

(*) Séance du 27 février 1961.

(1) HALBWACHS, HILLION et VIGIER, *Nuovo Cimento*, 15, 1906, p. 206.

(2) HALBWACHS, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1734.

(3) HILLION et VIGIER, *Ann. Inst. Poincaré*, 16, 1959, p. 161 et 217.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur quelques propriétés de la fonction génératrice des propagateurs en électromagnétisme quantique.* Note (*) de MM. **Antoine Visconti** et **Hiroomi Umezawa**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Plaçons-nous dans le cadre de l'électromagnétisme quantique et considérons la fonction génératrice des propagateurs :

$$(1)\quad u[\eta, \bar{\eta}, J] = \frac{1}{\mathcal{N}} \exp i \left\{ \int \bar{\eta}(x)\,\psi(x) + \bar{\psi}(x)\,\eta(x) + J_\mu(x)\,A_\mu(x) + \mathcal{A}[\psi, \bar{\psi}, A] \right\} \mathcal{D}\psi\,\mathcal{D}\bar{\psi}\,\mathcal{D}A,$$

η, $\bar{\eta}$ sont les sources (spinorielles anticommutant) des électrons, $J_\mu(x)$ est le quadrivecteur source des photons, $\mathcal{A}[\psi, \bar{\psi}, A]$ est l'action somme des actions du champ d'électrons et de photons (libres) et de l'interaction :

$$(2)\quad \mathcal{A}'[\psi, \bar{\psi}, A] = -ie\int \bar{\psi}(x)\,\gamma\psi(x)\,A(x),$$

$\mathcal{N}$ est un facteur de normalisation tel que $u[0, 0, 0] = 1$ et les intégrations doivent être faites sur toute variable deux fois répétée. Les propagateurs sont donnés par les dérivées fonctionnelles de u, par rapport aux sources η, $\bar{\eta}$, $J(x)$ lorsque ces sources sont prises égales à 0. Le symbole d'intégration fonctionnelle dans la formule (1) ne peut être défini, comme il est bien connu, que pour des classes de fonctions ψ, $\bar{\psi}$ et A qui ne sont pas celles requises pour l'électrodynamique quantique; il est néanmoins utile de remarquer que les résultats qui suivent ont été obtenus en utilisant uniquement l'invariance de l'intégrale par translation des fonctions sur lesquelles on intègre et par la possibilité d'intégrer par parties, deux propriétés en relation particulièrement étroite.

Notons aussi que la formule (1) permet de déduire de l'invariance de l'action par rapport à différents groupes (groupe inhomogène de Lorentz, groupe de jauge, etc.) des caractéristiques importantes des propagateurs.

2. Compte tenu du fait que numérateur et dénominateur en (1) sont définis à un facteur numérique près, on vérifie immédiatement que

$$(3)\quad u[\eta, \bar{\eta}, J] = \frac{1}{\mathcal{N}} \exp\left\{ -e\int d\xi\, \frac{\partial}{\partial\eta(\xi)}\,\gamma_\mu\, \frac{\partial}{\partial\bar{\eta}(\xi)}\, \frac{\partial}{\partial J_\mu(\xi)} \right\} u_0[\eta, \bar{\eta}, J],$$

où $u_0[\eta, \bar{\eta}, J]$ est la fonction génératrice des propagateurs libres :

$$(4)\quad u_0[\eta, \bar{\eta}, J] = \exp\left\{ \frac{1}{2}\int \bar{\eta}(\xi)\,S(\xi - \xi')\,\eta(\xi') - \frac{1}{4}\int J_\mu(\xi)\,D(\xi - \xi')\,J_\mu(\xi') \right\},$$

les intégrations doivent être faites sur toutes les variables deux fois répétées et D (x) est la limite, pour $m = 0$, de la fonction causale $\Delta(x)$ telle que $\{ \Box - m^2 \} \Delta(x) = 2i\delta(x)$ tandis que $S(x) = \{ \gamma\partial - m \} \Delta(x)$.

Cette formule met en évidence deux facteurs : l'un, le facteur dynamique, est un opérateur intégrodifférentiel qui exprime l'effet de l'interaction tandis que $u_0[\eta, \bar{\eta}, J]$ est le facteur cinématique commun à toute interaction ([1]).

Si, d'autre part, $U[\eta, \bar{\eta}, J \mid e] = \mathcal{N}u[\eta, \bar{\eta}, J]$ est le numérateur de (4) on voit que, considérée en tant que fonction de la charge e de l'électron, U satisfait à l'équation suivante :

$$(5) \qquad \frac{\partial U[\eta, \bar{\eta}, J \mid e]}{\partial e} = -\int d\xi \frac{\delta}{\delta\eta(\xi)} \gamma^\mu \frac{\delta}{\delta\bar{\eta}(\xi)} \frac{\delta}{\delta J_\mu(\xi)} U[\eta, \bar{\eta}, J \mid e].$$

3. A l'aide de la formule (3) ou par un calcul direct, on peut développer $u[J]$ en série de puissances de e. Par définition, on a

$$(6) \qquad u[\eta, \bar{\eta}, J] = \frac{U[\eta, \bar{\eta}, J \mid e]}{U[0, 0, 0 \mid e]},$$

en posant ([2])

$$(7) \qquad u[\eta, \bar{\eta}, J] = \Sigma(-ie)^n u_n[\eta, \bar{\eta}, J]; \qquad U[\eta, \bar{\eta}, J \mid e] = \Sigma(-ie)^n U_n[\eta, \bar{\eta}, J],$$

on vérifie qu'on a la formule de récurrence ([3]) :

$$(8) \qquad U_0[0]\, u_n[\eta, \bar{\eta}, J] = U_n[\eta, \bar{\eta}, J] - \sum_q u_{n-2q}[\eta, \bar{\eta}, J]\, U_{2q}[0].$$

Il est facile de voir que dans le développement précédent tous les diagrammes disconnectés s'éliminent et que ce développement ainsi que la formule (3) peuvent être considérés comme donnant la fonction génératrice de toutes les corrections radiatives.

4. Les considérations précédentes se généralisent sans difficultés quand on considère des transformées de Fourier. Désignons par les mêmes lettres les transformées de Fourier $\eta(p)$, $\bar{\eta}(p)$, $J(p)$, $\psi(p)$, $\bar{\psi}(p)$, $A(p)$ des diverses fonctions de x : $\eta(x)$, $\bar{\eta}(x)$, ... et soit l'action dans l'espace p :

$$(9) \qquad \mathcal{A}[\psi, \bar{\psi}, A] = (2\pi)^{-4} \int \Big[-\bar{\psi}(p)(i\gamma p + m)\psi(p) - \frac{1}{2} p^2 A(p) A(p) - ie \int \bar{\psi}(p) \gamma A(p-q) \psi(q) \Big].$$

On peut former comme précédemment la fonction génératrice des propagateurs :

$$(10) \qquad u_F[\eta, \bar{\eta}, J] = \frac{1}{\mathcal{N}} \int \exp i \Big\{ (2\pi)^4 \int \bar{\eta}(p)\psi(p) + \bar{\psi}(p)\eta(p) + J_\mu(p) A_\mu(p) + \mathcal{A}[\bar{\psi}, \psi, A] \Big\} \varpi\psi\, \varpi\bar{\psi}\, \varpi A.$$

Il est alors aisé de donner les relations entre les transformées de Fourier des propagateurs et les dérivées fonctionnelles successives de $u_F[\eta, \bar{\eta}, J]$. Appelant $G(p)$ la transformée de Fourier de $\partial^2 u[\eta, \bar{\eta}, J]/\partial\bar{\eta}(x)\,\partial\eta(x')$ pour $\eta, \bar{\eta}, J = 0$, on vérifie qu'on a

$$G(p)\,\delta(p-p') = (2\pi)^4 \frac{\partial^2 u_F[\eta, \bar{\eta}, J]}{\partial\bar{\eta}(p)\,\partial\eta(p')}.$$

On notera enfin qu'on a une formule analogue à la formule (3)

$$(11)\quad u_F[\eta, \bar{\eta}, J] = \frac{1}{\mathfrak{N}} \exp\left\{ -e(2\pi)^4 \int dp\,dq\, \frac{\partial}{\partial\eta(p)} \gamma_\mu \frac{\partial}{\partial J_\mu(p-q)} \frac{\partial}{\partial\bar{\eta}(q)} \right\} u_{F(0)}[\eta, \bar{\eta}, J],$$

où

$$(12)\quad u_{F(0)}[\eta, \bar{\eta}, J] = \exp\left\{ \frac{i(2\pi)^{-4}}{2} \int J_\mu(k)\,\delta(k+k')\,\frac{1}{k'^2 - i\varepsilon} J_\mu(k') - i(2\pi)^{-4} \int \bar{\eta}(p)\,\delta(p-p')\,\frac{i\hat{p}-m}{p^2+m^2-i\varepsilon}\,\eta(p') \right\}.$$

Le détail des calculs et diverses applications à des interactions de types divers au moyen de théorèmes d'équivalence, seront donnés dans un article à paraître ([4]).

(*) Séance du 20 mars 1961.

([1]) Une autre formule analogue à la précédente s'obtient quand on considère la fonction génératrice des propagateurs de fermions après avoir éliminé le champ de photons en le remplaçant par une interaction de Möller; on a alors

$$u[\eta, \bar{\eta}, 0] = \frac{1}{\mathfrak{N}} \exp\left\{ \frac{ie}{4} \int \frac{\partial}{\partial\eta_\alpha(x)} (\gamma_\mu)_{\alpha\beta} \frac{\partial}{\partial\bar{\eta}_\beta(x)} D(x-x') \frac{\partial}{\partial\eta_\lambda(x')} (\gamma_\mu)_{\lambda\rho} \frac{\partial}{\partial\bar{\eta}_\rho(x')} \right\} u_0[\eta, \bar{\eta}, 0].$$

([2]) On remarquera que les u_n et U_n sont bien indépendants de e.

([3]) On peut noter que tous les termes $U_{2q+1}[0] = 0$.

([4]) Des considérations sur la renormalisation d'un champ scalaire en interaction avec lui-même forment l'objet d'une lettre en cours de publication au *Nuovo Cimento*.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur le modèle classique de Bopp et Haag pour les particules de Pauli.* Note de M. **Jean Penné**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans un article assez ancien, Bopp et Haag [1] ont repris le modèle d'électron tournant proposé par Uhlenbeck et Goudsmith; rappelons brièvement leur raisonnement :

Une sphère rigide chargée en rotation possède, en plus de son moment cinétique, de grandeur $L = I\omega$, avec $I = (2/3)\iiint r^2\,\partial m$ (ω, vitesse angulaire), un moment magnétique, de grandeur $\mathcal{M} = (\mathcal{E}/c)\omega$, avec $\mathcal{E} = (1/3)\iiint r^2\,\partial q$.

I et $\mathcal{E}$ ne dépendent respectivement que des répartitions de masse et de charge dans la sphère; écrivons la fonction de Lagrange de la particule dans un champ électromagnétique :

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2} m\dot{x}_k\dot{x}_k + \frac{e}{c}A_k\dot{x}_k - eV + \frac{1}{2}I\omega_k\omega_k + \mathcal{M}_k H_k, \tag{1}$$

avec $\mathcal{M}_k = (\mathcal{E}/c)\,\omega_k$; A_k, V, potentiel électromagnétique; H_k, champ magnétique; on en déduit facilement l'hamiltonien classique

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m}\left[p_k - \frac{e}{c}A_k\right]^2 + \frac{1}{2I}\left[L_k - \frac{\mathcal{E}}{c}H_k\right] + eV, \tag{2}$$

exprimé au moyen des moments canoniquement conjugués respectifs p_k, de $\dot{x}_k$ et L_k, de ω_k.

Bopp et Haag obtiennent alors l'équation quantique $\mathcal{H}\psi = E\psi$ en faisant correspondre à p_k l'opérateur $-i\hbar\,\partial_k$ et à L_k l'opérateur $(\hbar/2)\sigma_k$; σ_k ($k = 1, 2, 3$) sont les matrices de Pauli et ψ est la fonction d'onde à deux composantes décrivantl'état de la particule; l'opérateur $\mathcal{H}$ s'écrit donc

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m}\left[-i\hbar\,\partial_k - \frac{e}{c}A_k\right]^2 + \frac{1}{2I}\left[\frac{\hbar}{2}\sigma_k - \frac{\mathcal{E}}{c}H_k\right]^2 + eV, \tag{3}$$

en omettant le terme constant $\hbar^2/8\,I$, ce qui revient à déplacer le zéro pour l'énergie et en négligeant le terme $(\mathcal{E}^2/2Ic^2)\,H_kH_k$ dans un champ magnétique ne variant pas trop vite d'un point à un autre, on retrouve bien l'équation de Pauli :

$$\frac{1}{2m}\left[-i\hbar\,\partial_k - \frac{e}{c}A_k\right]^2\psi + eV\psi - \frac{e\hbar}{2mc}\sigma_k H_k\psi = E\psi, \tag{3'}$$

la valeur $\mathcal{E}/I = e/m$ étant considérée comme un résultat expérimental.

Notre objet est de montrer comment l'introduction des nouvelles variables ψ, θ, φ, angles d'Euler décrivant l'orientation d'un trièdre arbitraire lié à la structure à symétrie sphérique de la particule permet de retrouver le résultat de Bopp et Haag, mais cette fois-ci en rendant tout à fait claire la nécessité de représenter l'état de la particule par un spineur à deux composantes et de prendre les matrices $(\hbar/2)\,\sigma_k$ comme opérateurs de moment cinétique.

Soit $\Phi\,(x_1, x_2, x_3, \psi, \theta, \varphi)$ la fonction scalaire représentant l'état de la particule; l'équation d'onde s'écrira $\mathcal{H}\Phi = \mathrm{E}\Phi$, l'opérateur $\mathcal{H}$ étant obtenu en appliquant le principe de correspondance à l'expression (2), il s'introduit à la place des L_k les opérateurs J_k dont les expressions en angles d'Euler se trouvent dans de nombreux travaux ([2]). Ces opérateurs satisfont aux relations de commutation bien connues des composantes du moment cinétique. L'équation d'onde en Φ s'écrit

$$(4) \qquad \boxed{\left\{\frac{1}{2m}\left[-i\hbar\,\partial_k - \frac{e}{c}\mathrm{A}_k\right]^2 + e\mathrm{V} - \frac{e}{mc}\mathrm{J}_k\mathrm{H}_k + \frac{1}{2\mathrm{I}}\mathrm{J}_k\mathrm{J}_k\right\}\Phi = \mathrm{E}\Phi,}$$

où il est évident que les opérateurs J_k et $(1/2\mathrm{I})\,\mathrm{J}_k\mathrm{J}_k$, qui commutent entre eux, commutent aussi avec tous les autres termes de l'hamiltonien, qui ne dépendent que des x_k. On peut alors, suivant l'idée de M. Takabayasi ([4]), développer la fonction Φ, solution de (4) sur la base formée par les fonctions propres simultanées des opérateurs $\mathrm{J}_k\mathrm{J}_k$, J_3 et J'_3 :

$$\Phi(x_k, \psi, \theta, \varphi) = \sum_{l,m,m'} \psi_l^{m,m'}(x_k)\,y^l_{m,m'}(\psi, \theta, \varphi).$$

Considérer des particules de spin donné à l'approximation non relativiste, revient à se fixer l et m'; dans le sous-espace vectoriel considéré, on a le développement ([2])

$$\Phi(x_k, \psi, \theta, \varphi) = \sum_m \psi^m(x_k)\,y^l_{m,m'}(\psi, \theta, \varphi) \qquad (l \text{ et } m' \text{ fixés}; \ -l \leqq m \leqq +l).$$

Écrivons que les $y^l_{m,m'}$ sont les fonctions propres communes à J_3 et $\mathrm{J}_k\mathrm{J}_k$, on a

$$(5) \qquad \mathrm{J}_3 y^l_{m,m'} = m\hbar\,y^l_{m,m'} = m\hbar\,\delta_{m,n}\,y^l_{n,m'}$$

et

$$\left.\begin{aligned}
&(6) \qquad \mathrm{J}_1 y^l_{m,m'} = \frac{\hbar}{2}\sqrt{l(l+1) - mn}\,(\delta_{m,n+1} + \delta_{m,n-1})\,y^l_{n,m'} \\
&(7) \qquad \mathrm{J}_2 y^l_{m,m'} = \frac{i\hbar}{2}\sqrt{l(l+1) - mn}\,(\delta_{m,n-1} - \delta_{m,n+1})\,y^l_{n,m'}
\end{aligned}\right\} \ ([3]).$$

Appliquons cela au cas des particules de spin 1/2 : la base comprend les deux fonctions $y^{1/2}_{1/2,1/2}$ et $y^{1/2}_{-1/2,1/2}$, on peut représenter Φ par la fonction d'onde à deux composantes (spineur) : $\psi = \begin{pmatrix}\psi^{1/2} \\ \psi^{-1/2}\end{pmatrix}$, on a donc

$$\Phi = \left(y^{\frac{1}{2}}_{\frac{1}{2},\frac{1}{2}},\ y^{\frac{1}{2}}_{-\frac{1}{2},\frac{1}{2}}\right)(\psi)$$

et les relations (5), (6) et (7) peuvent alors s'écrire

$$(8)\qquad J_3(\psi)=\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{pmatrix}(\psi);\qquad J_2(\psi)=\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0 & -i\\ i & 0\end{pmatrix}(\psi);\qquad J_1(\psi)=\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{pmatrix}(\psi),$$

on a donc bien $\boxed{J_k(\psi) = (\hbar/2)\,\sigma_k\,(\psi),}$ σ_k étant les matrices de Pauli et l'équation matricielle équivalente à (4) n'est autre que l'équation de Pauli (3′). Il serait sans doute intéressant de traiter de la même manière du cas des particules de spin 1.

(1) F. Bopp et R. Haag, *Z. Naturf.*, 5 *a*, 1950, p. 644.
(2) P. Hillion et J.-P. Vigier, *Cahiers de Physique*, n° 121, septembre 1960, p. 350.
(3) A. Messiah, *Mécanique quantique*, p. 442.
(4) Takabayasi, Communication privée.

(*Institut Henri Poincaré, Paris.*)

THERMOCINÉTIQUE. — *Étude expérimentale du mécanisme de transfert de la chaleur dans les bains de trempe.* Note (*) de MM. **Bernard George, Roland Bigot** et **René Faivre**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les auteurs ont utilisé une nouvelle technique d'enregistrement des variations de température en fonction du temps en chaque point du liquide de trempe. Dans le cas de l'eau, ils ont cinématographié le mouvement du liquide chaud vers la surface du bain. Le phénomène essentiel est un effet de thermosiphon qui s'amorce au contact du métal chaud et assure la propagation radiale turbulente (eau) ou laminaire (huile) du liquide chaud à la surface du bain.

Nous plaçons un thermoélément chromel-constantan à trois soudures chaudes de 1 mg environ, montées en série, en un point du bain de trempe dont la position est définie par sa distance X à l'échantillon de métal et sa profondeur Y.

Les variations, en fonction du temps, de la force électromotrice thermoélectrique sont enregistrées, après amplification de × 2 000 environ, sur l'écran d'un tube cathodique électrostatique dont le dispositif classique de balayage en dents de scie assure la définition du temps.

Nous effectuons une série d'expériences de trempe qui diffèrent seulement par la position du thermoélément. Nous déterminons ainsi la répartition des températures au sein du liquide à différents instants de la trempe.

Cette étude montre que les couches profondes du liquide ne sont pas chauffées et qu'il se produit un écoulement de liquide chaud parallèlement

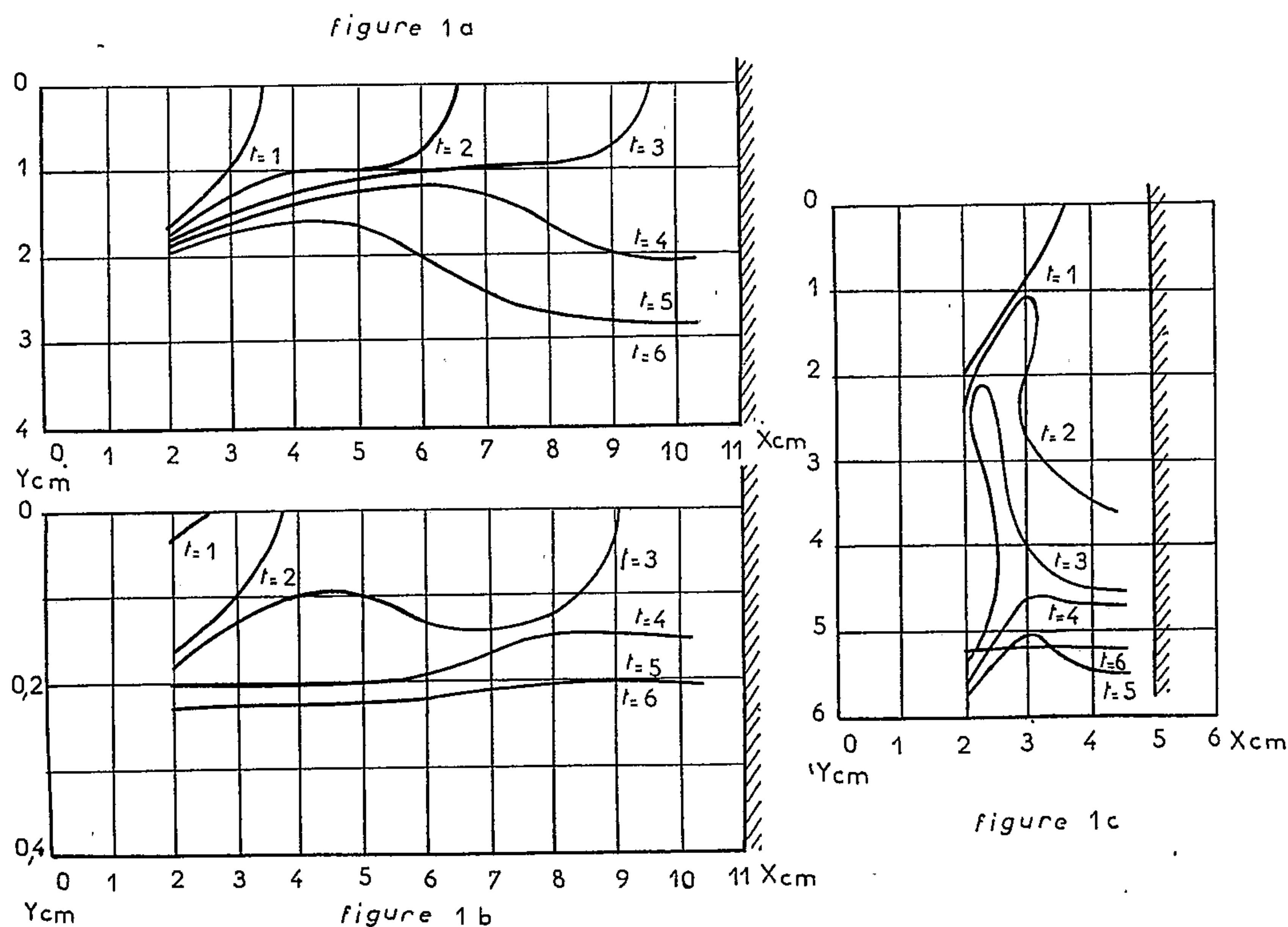


Fig. 1. — Déplacement de la courbe d'égale élévation de température de 1° C immédiatement après la trempe : *a.* dans l'eau contenue dans un bac cylindrique de 22 cm de diamètre; *b.* dans l'huile de vaseline; *c.* dans l'eau contenue dans un compartiment de 10 cm de diamètre. Temps successifs : t = 1, 2, 3, 4, 5 et 6 s.

à la surface du bain. L'épaisseur de cette couche est de 2 cm dans le cas de l'eau et 0,2 cm dans le cas de l'huile.



Fig. 2 *a*.

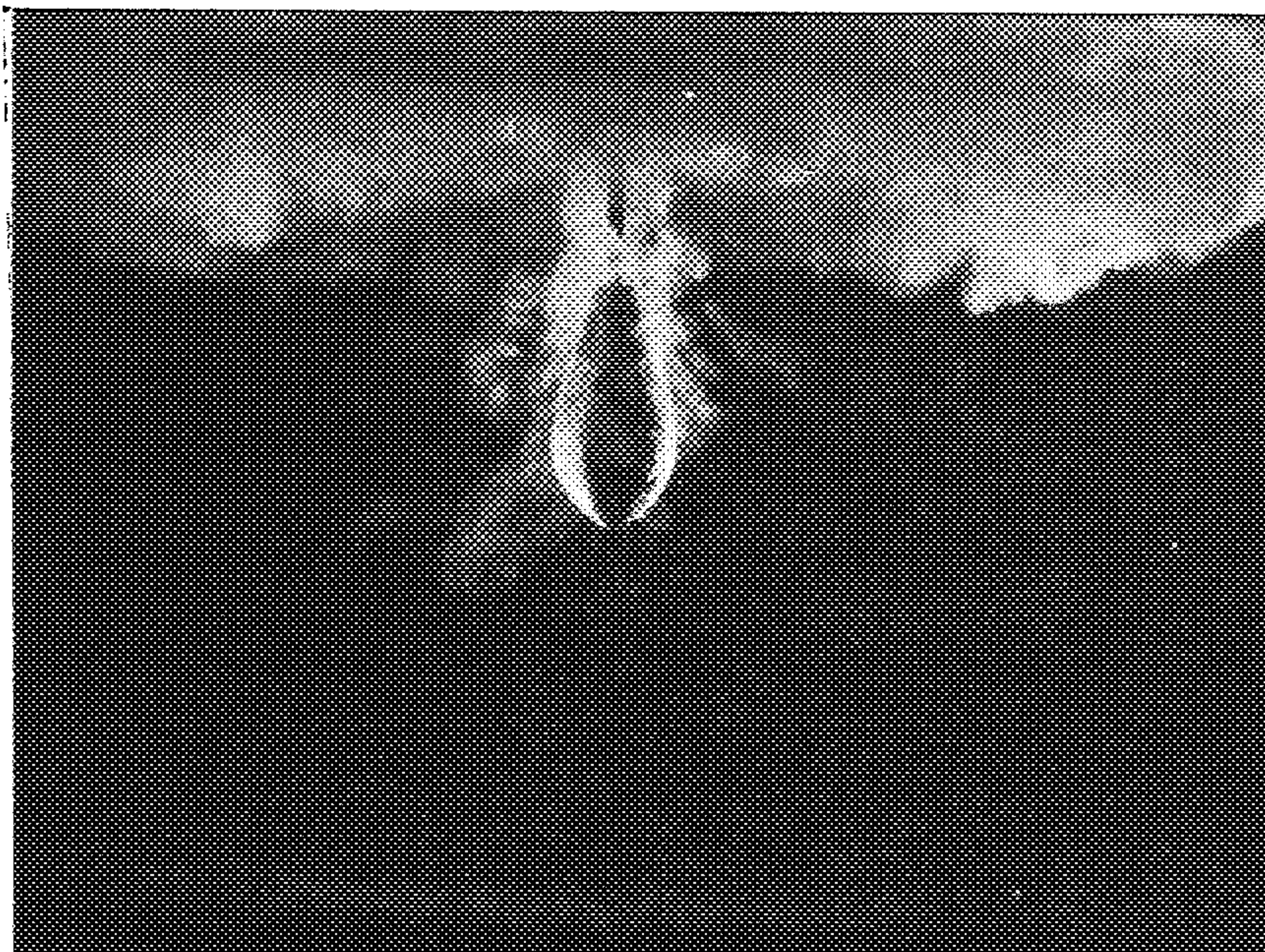


Fig. 2 *b*.

Fig. 2. — Répartition de l'eau chaude dans le bac de trempe : *a*. 2 s après la trempe; *b*. 5 s après la trempe.

Les courbes d'égale élévation de température de 1° C représentées sur la figure 1 confirment ces résultats. La figure 1 *c* montre que dans un bac de faibles dimensions, l'onde thermique est déviée par les parois vers les couches profondes de liquide. Tout le liquide contenu dans le bac participe alors au refroidissement.

L'étude de la répartition des températures dans le liquide ne peut être poursuivie jusqu'au voisinage immédiat de l'échantillon. Les photographies reproduites à la figure 2 comblent cette lacune. Sur ces clichés le liquide chaud est matérialisé par une très fine émulsion de vapeur et de gaz créée artificiellement par l'addition de « teepol ».

Nous avons montré que cet agent moussant ne modifie pas les phénomènes macroscopiques, notamment la répartition des températures dans le bain de trempe. La photographie 2 *a* prise 2 s après trempe matérialise le thermosiphon qui est l'agent moteur de la propagation du liquide. Au bout de 5 s, ce thermosiphon est pratiquement désamorcé (*fig.* 2 *b*).

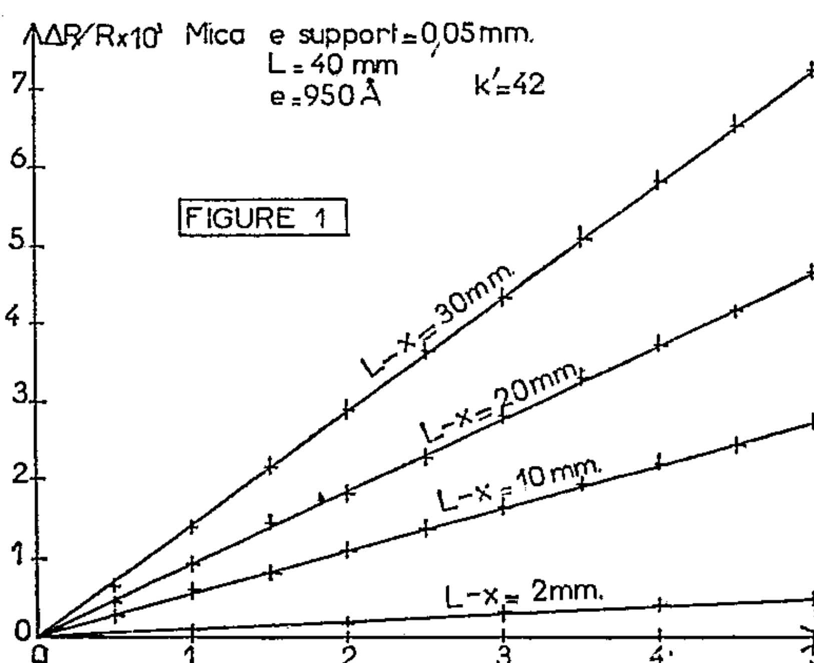
La différence de comportement entre l'eau et l'huile s'explique par leur différence de viscosité, de chaleur spécifique et de tension superficielle. Dans des conditions comparables, l'élévation de température de l'huile est trois fois supérieure à celle de l'eau. De plus, l'eau s'écoule en régime turbulent et l'huile en régime laminaire.

(*) Séance du 20 mars 1961.

(*Laboratoire de Physique de l'état métallique,*
Faculté des Sciences
et *École Nationale Supérieure de la Métallurgie*
et de l'Industrie des Mines, Nancy.)

ÉLECTRICITÉ. — *Variation de résistance électrique d'une couche métallique mince déposée sur un support déformable.* Note (*) de MM. **Bernard Laniepce**, **Antoine Colombani** et **Pierre Thureau**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons résumé nos études portant sur la variation relative de résistance électrique $\Delta R/R$ d'une couche métallique mince, déposée sur un support déformable, sous l'effet d'une contrainte. La déformation était parallèle à la résistance étudiée, et nous avions défini un coefficient k de proportionnalité entre $\Delta R/R$ et $\Delta L/L$ variation relative de longueur des fibres superficielles du support dont on



suppose la résistance solidaire. Nous avons étendu cette étude à la variation relative de résistance dans une direction perpendiculaire à celle de la déformation. Cette Note résume ces travaux, pour du bismuth déposé en couches minces sur du mica d'une part, sur du plexiglas d'autre part. On définit ainsi un coefficient de sensibilité transversale $\Delta R/R = k' (\Delta l/l)$, $\Delta l/l$ étant la variation relative de longueur du support sur lequel la couche est déposée, l étant la largeur de la couche. Le calcul de la flexion plane non circulaire d'une lame pincée à l'une de ses extrémités nous donne cette variation relative de longueur, qui est un allongement pour la face convexe, une contraction pour la face concave. Nous obtenons

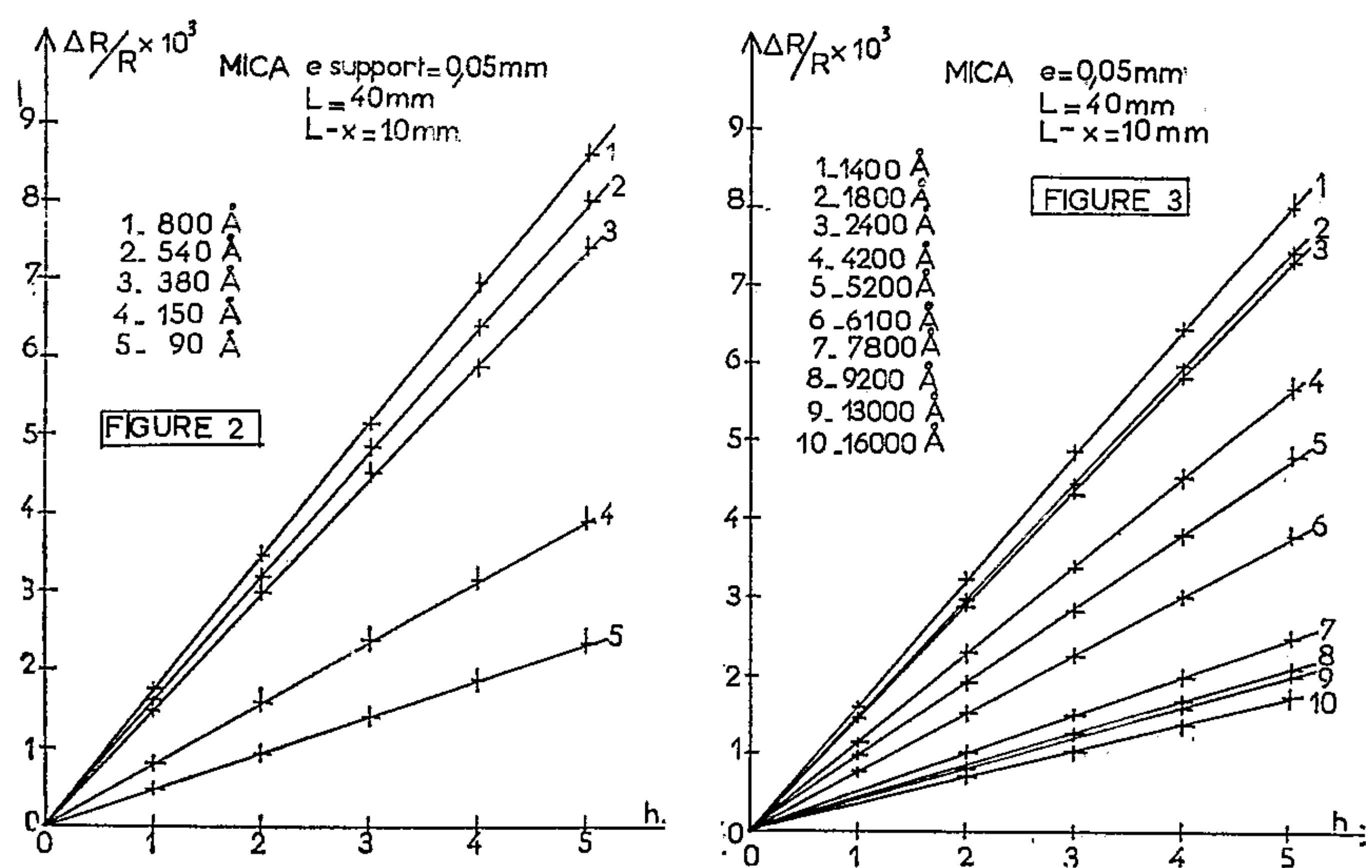
$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{3}{2} \frac{eh(\mathrm{L}-x)}{\mathrm{L}^3},$$

x est la distance entre la couche métallique mince et l'extrémité fixe de la lame. La couche mince était une bande de 20 mm de long sur 1 mm de large, e est l'épaisseur du support, h la flèche mesurée au point d'application de la force. La mesure $\Delta R/R$ est basée sur une méthode de zéro en B. F. et deux couches minces sont déposées au *recto* et au *verso* du support comme dans le cas de l'étude de $\Delta R/R$ longitudinal ([1]).

Ce phénomène de variation de résistance dans le sens perpendiculaire à la déformation est bien connu dans le cas des jauges de contrainte à fil (2). D'autres auteurs le signalent (3) et l'ont étudié (4) dans le cas de couches métalliques minces.

Nous avons vérifié que les variations relatives de résistance $\Delta R/R$ d'une couche mince déposée perpendiculairement à la déformation sont :

1° Proportionnelles à la distance $(L - x)$ entre la couche mince et le point d'application de la force ainsi que le montre la figure 1 sur laquelle nous avons porté $\Delta R/R$ en fonction de la flèche k pour différents $(L - x)$. Le coefficient k' de sensibilité transversale obtenu pour chaque valeur



de $(L - x)$ est égal à 42, aux erreurs d'expérience près. Les dépôts (d'épaisseur identique) ont été évaporés simultanément, le support étant du mica de 5/100e de millimètre d'épaisseur, de longueur L : 40 mm.

2° Proportionnelles à l'épaisseur e du support.

3° Inversement proportionnelles au cube de la longueur L.

4° Proportionnelles à h, flèche appliquée, ainsi que le montrent les courbes des figures 2 et 3 où nous avons porté les variations relatives de résistance en fonction de h, à e, L, et $L - x$ constants pour des couches de bismuth de différentes épaisseurs.

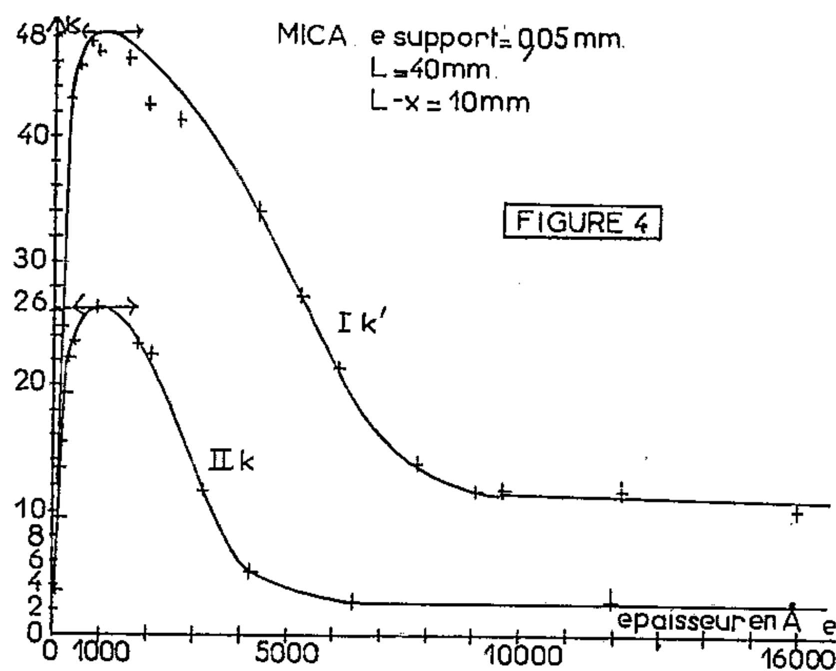
5° Rigoureusement opposées pour des dépôts identiques effectués sur des surfaces de courbures opposées.

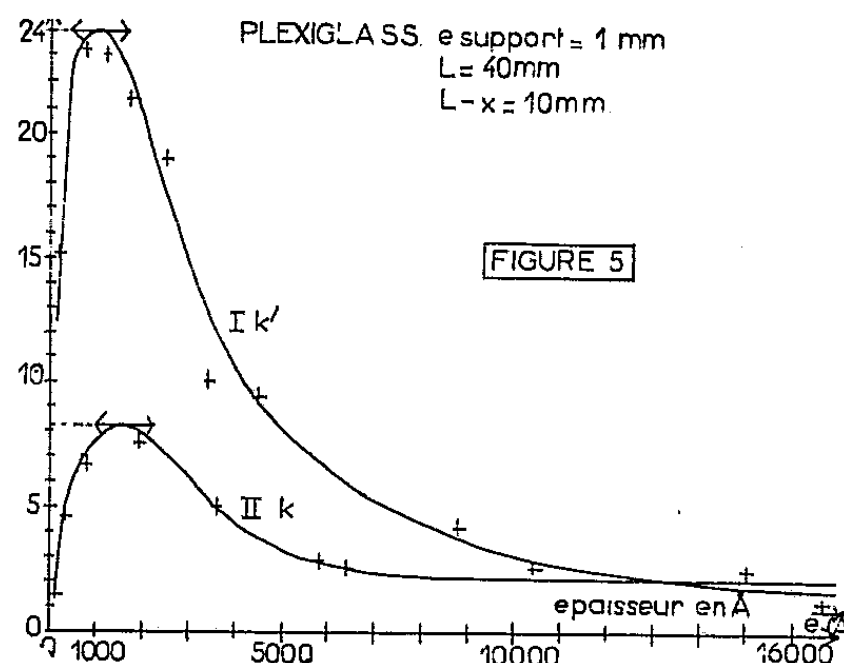
Ces résultats contrôlent la linéarité de $\Delta R/R$ en fonction de la variation relative de longueur $\Delta l/l$, résultats en concordance avec les résultats précédents (1), (3), (4), (5).

L'étude du coefficient de proportionnalité k' entre $\Delta R/R$ et $\Delta l/l$ nous a permis de tracer les courbes I des figures 4 et 5 en fonction de l'épaisseur de la couche de bismuth pour un dépôt sur mica (*fig.* 4) et sur plexiglas (*fig.* 5).

Les courbes II représentent le coefficient k dans le cas de la déformation longitudinale, résultat de l'étude précédente ([1]).

Une mesure en courant continu permet de voir si $\Delta R/R$ et $\Delta l/l$ sont dans le même sens; le coefficient k' reste toujours positif dans la région étudiée. Mais les résultats sur plexiglas, pour les fortes épaisseurs, font penser que k' continue à décroître et peut même devenir négatif ([4]). Une couche de 22 000 Å d'épaisseur donne un coefficient $k' = 1{,}2$. On voit sur





les courbes des figures 4 et 5 que le coefficient k' est beaucoup plus grand que le coefficient k. La région comprise entre 800 et 1500 Å est toujours celle du maximum, celui-ci étant égal à 50 pour les dépôts effectués sur mica et à 25 pour ceux effectués sur plexiglas. Nous retrouvons une différence entre les valeurs obtenues sur mica et sur plexiglas, qui semble provenir d'une orientation du dépôt de bismuth accentuée par l'état cristallin du mica. La légère différence entre nos résultats et ceux précédemment obtenus sur plexiglas ([4]) pourrait provenir de la nature du plexiglas, le support jouant dans ce phénomène un rôle très important.

(*) Séance du 27 février 1961.

([1]) A. Colombani, B. Laniepce et P. Huet, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3946.

([2]) *Les jauges de contrainte*, Zelbstein, Dunod, p. 17.

([3]) W. R. Campbell, *National Bureau of Standards*, 528, 15 février 1954, p. 131.

([4]) P. Thureau, B. Lemière et A. Colombani, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1618.

([5]) A. Krinsky et R. Parker, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1959, p. 214-215.

(*Laboratoire des Couches minces, Faculté des Sciences, Caen.*)

MAGNÉTISME. — *Théorie des anomalies de résistivité électrique des terres rares.* Note de M. **Joseph Seiden**, présentée par M. Louis de Broglie.

Un certain nombre de terres rares (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm) présentent, dans la région paramagnétique et pour des températures T qui sont au moins de l'ordre de la température de Debye, une résistivité électrique P(T) de la forme $P(T) = aT + b$ ($b > 0$). En général, b est beaucoup plus grand que la résistivité résiduelle due à la présence d'impuretés. En dessous de la température de Curie paramagnétique T_c, P(T) décroît assez rapidement. Kasuya [1] a montré que ces anomalies de résistivité sont dues à une diffusion des électrons de conduction par les moments magnétiques ioniques qui, lorsqu'ils ne sont pas tous orientés parallèlement, constituent un réseau désordonné. La contribution aT à P est due aux phonons, b est la somme des contributions dues aux impuretés et au désordre des moments ioniques. Cependant, ni les calculs de Kasuya, ni les calculs ultérieurs de De Gennes et Friedel [2] pour évaluer la résistivité P(T) due à ce désordre ne donnent satisfaction. Nous présentons ici une théorie plus élaborée et plus correcte des anomalies de résistivité électrique des terres rares, valable pour $T > T_c/3$.

1. Le modèle physique à la base de la théorie est le suivant : *a.* les électrons de conduction (N par cm³) ont une masse effective m^*, leur niveau de Fermi est $E_F = \hbar^2 k^2/2m^*$; *b.* les ions magnétiques (n par cm³) sont répartis aux nœuds d'un réseau régulier rigide, ils possèdent un moment cinétique total $\vec{J}$ bien déterminé; *c.* le couplage d'échange entre un ion et un électron de conduction à la distance r l'un de l'autre est de la forme $V = (g - 1)\, G(r)\, \vec{J}.\vec{s}$; $\vec{s}$, spin de l'électron de conduction; g, facteur de Landé de l'ion. Le couplage V résulte des interactions coulombiennes entre l'électron de conduction et les électrons de la couche $4f$, il est certainement écranté par les électrons des couches $5s$ et $5p$, et par les autres électrons de conduction, donc de courte portée $r_0 < 0{,}5$ Å. G (r) est sensiblement identique pour toutes les terres rares envisagées ici (sauf peut-être pour Tm).

Pour évaluer ρ (T), nous négligerons : α. la polarisation des électrons de conduction et la déformation de la bande de conduction par l'ordre à grande distance des moments ioniques; β. la contribution de transitions $6s \rightarrow 4f$ et la contribution de transitions violant la règle de sélection $\Delta J = 0$; γ. les effets d'interférence dus à la diffusion de l'onde par des ions magnétiques différents, l'ordre à courte distance de ces ions et les effets « d'opalescence critique »; δ. la perturbation de l'équilibre thermodynamique des moments ioniques engendrée par le passage du courant.

Sauf aux basses températures ($T < T_c/3$) la diffusion est sensiblement élastique :

$$(1) \qquad \rho(T) = \frac{m^*}{Ne^2\tau(T)}, \qquad \frac{1}{\tau(T)} = \frac{nhk}{m^*} 2\pi \int_0^\pi (1-\cos\theta)\sin\theta\, \sigma(\theta, T)\, d\theta,$$

$\sigma(\theta, T)$ étant la section efficace différentielle de diffusion par ion magnétique, à la température T, due au couplage V.

2. Pour calculer σ, nous employons à défaut d'une méthode rigoureuse un procédé « heuristique » introduit par Nordheim dans la théorie de la résistivité des alliages. L'électron de conduction voit un potentiel moyen $\langle V \rangle$, la diffusion incohérente est due au couplage $V - \langle V \rangle$. Dans l'état paramagnétique, $\langle V \rangle = 0$. Le choix de $\langle V \rangle$ est délicat. Dans l'état ferromagnétique, $\langle V \rangle$ devra être proportionnel à l'ordre magnétique à grande distance et choisi de façon à ce qu'il n'y ait aucune diffusion lorsque tous les moments sont alignés. Si, pour $T = 0°$ K, tous les $\vec{J}$ sont alignés, nous prendrons

$$(2) \qquad V - \langle V \rangle = (g-1)\,G(r)\left[\vec{J}.\vec{s} - \langle J_z \rangle s_z - \frac{\langle J_z \rangle}{J}(\bar{J}_x s_x + \bar{J}_y s_y)\right] \equiv (g-1)\,G(r)\,U,$$

où U ne dépend que des moments cinétiques. $\langle J_z \rangle$ est la valeur moyenne de J_z à l'équilibre thermique (proportionnelle à l'aimantation spontanée supposée dirigée suivant Oz). Les opérateurs hermitiques $\bar{J}_x$ et $\bar{J}_y$ sont définis par

$$(3) \qquad \begin{cases} \langle J | \bar{J}_x | J-1 \rangle = \langle J-1 | \bar{J}_x | J \rangle = 2^{-1}\sqrt{2J}, \\ \langle J | \bar{J}_y | J-1 \rangle = -\langle J-1 | \bar{J}_y | J \rangle = -2^{-1} i\sqrt{2J}, \end{cases}$$

tous les autres éléments de matrice de $\bar{J}_x$ et $\bar{J}_y$ étant nuls. Dans (3), J et J — 1 représentent les valeurs prises par le nombre quantique magnétique m.

Soient E_α et $|\alpha\rangle$ les valeurs et états propres de U, p_α la probabilité de $|\alpha\rangle$ à l'équilibre thermodynamique des ions. On aura

$$(4) \qquad \frac{1}{\tau} = \frac{4\pi n\hbar}{m^* k}\sum_{\alpha,\, l} p_\alpha (2l+1)\sin^2\delta_l^{(\alpha)}\left[1 - 2\sum_{l'<l}(2l'+1)\cos(\delta_l^{(\alpha)} - \delta_{l'}^{(\alpha)})\frac{\sin\delta_{l'}^{(\alpha)}}{\sin\delta_l^{(\alpha)}}\begin{pmatrix} 1 & l & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2\right],$$

$\delta_l^{(\alpha)}$ est le déphasage de l'onde partielle électronique l par le potentiel central diffuseur $E_\alpha(g-1)\,G(r)$, $\begin{pmatrix} 1 & l & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ est un symbole $3j$ de Wigner. On a $kr_0 < 1$.

Si l'on exclut la possibilité d'une résonance de diffusion $l \neq 0$, seul $\delta_0^{(\alpha)}$ aura une valeur appréciable, la diffusion est isotrope. Appliquons (4) à Gd. Dans l'état paramagnétique, $\rho(T) = \rho_0 = 115\,\mu\Omega$-cm, d'où $\delta_0 \simeq 1$ rad. Ainsi pour Gd (comme d'ailleurs pour Tb et Dy), la première approximation de Born, utilisée par Kasuya et De Gennes et Friedel, décrit très mal la diffusion. Notons également qu'en employant (2) et en utilisant

la première approximation de Born, on obtient pour ρ (T) une courbe qui décroît plus rapidement en dessous de T_c que la courbe expérimentale.

3. Pour évaluer les déphasages δ, nous appliquons une méthode variationnelle due à Lippmann et Schwinger. L'avantage de cette méthode est de ne nécessiter aucune hypothèse sur la forme exacte de $G(r)$ et de garder sa validité au voisinage d'une résonance de diffusion. On trouve ainsi pour la résistivité ρ_0 dans l'état paramagnétique (diffusion isotrope) :

$$(5) \quad \rho_0 = \frac{4\pi n\hbar}{Ne^2k(2J+1)}\left[\frac{J^2(J+1)\eta^2\nu^2}{4[1-J\nu\varepsilon]^2+\eta^2\nu^2J^2}+\frac{J(J+1)^2\eta^2\nu^2}{4[1+(J+1)\nu\varepsilon]^2+\eta^2\nu^2(J+1)^2}\right].$$

A l'approximation de Born du deuxième ordre en V, il vient

$$(6) \quad \rho_0 = \frac{\pi n\hbar\eta^2}{Ne^2k}(g-1)^2 J(J+1)[1-2\varepsilon(g-1)] = \rho_B[1-2\varepsilon(g-1)],$$

$$\eta = -\frac{2m^*k}{\hbar^2}\int_0^\infty\left(\frac{\sin kr}{kr}\right)^2 G(r)\,r^2\,dr, \qquad \nu = g-1,$$

$$\varepsilon = \frac{1}{2}\left(\frac{2m^*k}{\hbar^2}\right)^2\frac{1}{\eta}\int_0^\infty r^2\,dr\int_0^\infty r'^2\,dr'\,\frac{\sin kr}{kr}\,G(r)\,\frac{\sin kr^-}{kr^-}\,\frac{\cos kr^+}{kr^+}\,G(r')\,\frac{\sin kr'}{kr'};$$

r^- et r^+ désignant respectivement la plus petite et la plus grande des deux longueurs r et r'. Dans le tableau suivant, nous comparons les valeurs expérimentales de ρ_0, $(\rho_0)_{exp}$, aux valeurs $\rho_B \sim (g-1)^2\, J\,(J+1)$ fournies par la première approximation de Born.

	$(\rho_0)_{exp}$ (μΩ-cm).	ρ_B (μΩ-cm).	$(\rho_0)_{exp}\,\rho_B^{-1}$.
Er................	26	26	1
Ho................	39	43	0,91
Dy................	74	76	0,96
Tb................	88	108	0,81
Gd................	115	173	0,66

On voit que $(\rho_0)_{exp}/\rho_B$ décroît lorsqu'on passe de Er à Gd. Ce résultat expérimental est en accord avec les résultats théoriques (5) et (6). Dans un prochain travail, nous montrerons qu'en employant (2), on peut obtenir un accord satisfaisant entre les courbes théorique ρ (T) et expérimentale $\rho\,(T)_{exp}$ pour Gd à condition d'aller au-delà de la première approximation de Born.

(1) KASUYA, *Progr. Theor. Phys.*, 16, 1956, p. 58; 22, 1959, p. 227.

(2) DE GENNES et FRIEDEL, *J. Phys. Chem. Solids*, 4, 1958, p. 71. Ces auteurs trouvent $\rho\,(0) \neq 0$ et interprètent ce fait comme provenant d'une diffusion par les oscillations de zéro des ondes de spin. En fait, une telle diffusion n'existe pas. L'erreur provient de ce que De Gennes et Friedel n'ont pas traité correctement la propagation de l'onde électronique dans le milieu désordonné des moments ioniques; toute leur théorie s'en trouve faussée.

(*Laboratoire d'Électronique*, B. P. n° 9, *Fontenay-aux-Roses, Seine.*)

DIFFRACTION ÉLECTRONIQUE. — *Contribution à l'étude de l'épitaxie de l'argent sur le chlorure de sodium.* Note (*) de M. **Marcel Gillet**, Mme **E. Gillet** et M. **Raymond Zouckermann**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

Étude par microscopie et microdiffraction électroniques des films d'argent condensés dans le vide sur le chlorure de sodium et des facteurs déterminant son orientation, notamment l'état microgéométrique de la surface support. Observation de nombreuses mâcles de croissance sur la couche d'argent.

Préparation des couches. — Les couches d'argent, dont l'épaisseur moyenne varie de 50 à 500 Å, ont été préparées par vaporisation thermique, sous vide, sur un clivage de chlorure de sodium.

Les couches d'épaisseur moyenne supérieure à 200 Å sont examinées directement après avoir été détachées par dissolution du support. Celles dont l'épaisseur est plus petite que 200 Å sont recouvertes au préalable d'un film de carbone déposé sous vide dans le même appareil que l'argent, ce qui permet un examen facile en microscopie et diffraction électroniques des couches continues.

Étude de l'orientation de l'argent sur le chlorure de sodium. — L'orientation épitaxique de l'argent sur le chlorure de sodium a fait l'objet d'un grand nombre d'études. Il est admis maintenant de façon certaine que cette orientation dépend de deux facteurs prépondérants : la température du support et la vitesse de vaporisation. Nous avons déterminé les conditions expérimentales de la meilleure orientation possible : température du support 300° C, vitesse d'évaporation 15 à 20 Å/s. Dans ces conditions nous avons vérifié certains résultats obtenus antérieurement par Conjeaud pour l'or (1959) [1] : l'orientation parallèle $(001)_{Ag}$ et $[110]_{Ag}//(001)_{NaCl}$ et $[110]_{NaCl}$ est d'autant plus marquée que l'épaisseur moyenne de la couche est plus grande. Les films dont l'épaisseur moyenne est inférieure à 200 Å présentent souvent une désorientation azimutale, bien que l'orientation parallèle soit toujours visible (*fig.* 1). En faisant varier la pression à l'intérieur de l'enceinte à vaporisation de 10^{-4} à 10^{-6} mm Hg, nous avons pu nous rendre compte que, dans ces limites, l'orientation est peu influencée par les gaz résiduels. Mais elle dépend beaucoup de l'état de surface du support : sur deux parties d'un même clivage nous avons parfois observé de grosses différences d'orientation, le dépôt étant parfaitement orienté sur l'une et complètement désorienté sur l'autre. Les plages présentant l'orientation parallèle parfaite forment des bandes continues dont la largeur varie de 1 à 10 μ et qui rappellent les figures de décoration obtenues par C. Sella et P. Conjeaud (1958) [2] lors de l'étude de dépôts épitaxiques de l'or sur le chlorure de sodium. Ceci prouverait que l'orientation se fait préférentiellement sur certaines

parties du clivage, probablement porteuses de nombreux accidents géométriques de surface (migrogradins et réseaux de dislocations). Lorsque la vaporisation est rapide (25 Å/s) les germes épitaxiques se forment seulement sur les gradins existants alors que partout ailleurs la couche non orientée est continue et plus robuste. Ceci permet d'observer après dissolution du support, une empreinte qui traduit l'état de surface du clivage et de mettre en évidence un grand nombre de gradins en spirale (*fig.* 2). Lorsque le clivage est soumis pendant quelques minutes à l'action de l'eau, puis séché, les accidents de surface ayant disparu, il n'est plus capable d'orienter le dépôt d'argent. Cependant, si l'on maintient ce clivage à une température de 350° C pendant une dizaine de minutes, celui-ci redevient actif et donne de nouveau un dépôt orienté. Dans ce

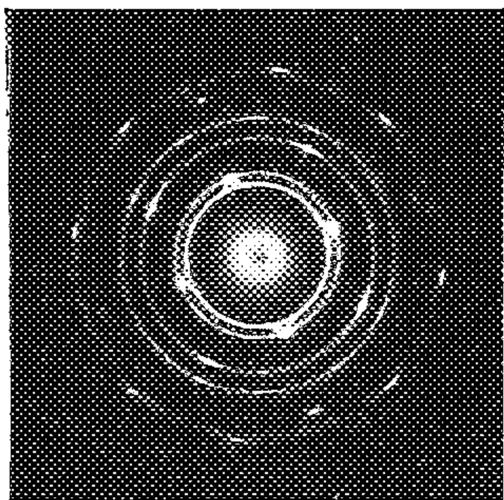
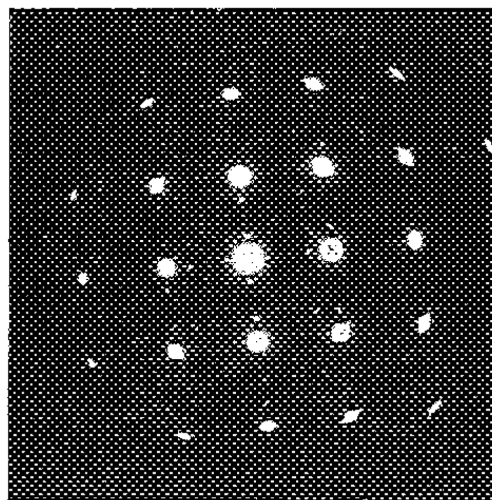

Fig. 1.


Fig. 2.


Fig. 3.

cas, les dislocations et les défauts ponctuels ont diffusé et sont venus se neutraliser à la surface, qui présente alors de petites irrégularités où se fixeront les germes épitaxiques.

Il a déjà été établi par des méthodes indirectes que l'orientation de l'argent sur le chlorure de sodium était parallèle : $(001)_{Ag}//(001)_{NaCl}$ et $[110]_{Ag}//[110]_{NaCl}$. Nous avons pu le vérifier directement par diffraction de la couche sur son support. En effet, lorsque le film d'argent est relativement mince (inférieur à 200 Å) de petits cristaux de chlorure de sodium y restent inclus, qui sont parfois transparents aux électrons. La figure 3 présente à la fois les points relatifs à l'argent et au chlorure de sodium ainsi que certains points de double diffraction. Nous avons également observé les orientations suivantes : $(112)_{Ag}//(001)_{NaCl}$ et $(111)_{Ag}//(001)_{NaCl}$, cette dernière étant rare.

Mise en évidence des mâcles de croissance. — Les couches d'argent d'une épaisseur moyenne de 200 Å apparaissent lacunaires en microscopie électronique, mais ne montrent aucun cristallite distinct. On y distingue des domaines de contraste variable ayant une ou deux directions communes donnant l'impression de stries (*fig.* 4). Ces stries sont attribuées à la présence de mâcles de croissance [Ogawa, Watanabe et E. Fujita (1955) ([3])]

dont l'existence dans les cristaux cubiques à faces centrées obtenus par vaporisation avait été déjà observée [Uyeda (1938) ([4]), Goche et Wilman (1939) ([5])]. Nous avons mis en évidence ces mâcles par photographies en fond noir avec le faisceau diffracté par un plan (111) mâclé. Le diagramme de diffraction (*fig.* 5) est caractéristique d'une zone présentant de telles stries.

Nous avons remarqué qu'en général les couches d'épaisseur moyenne inférieures à 100 Å sont formées de cristallites isolés et révèlent en diffraction, une désorientation importante avec prédominance pour l'orientation parallèle, ainsi qu'une configuration caractéristique du mâclage : présence de points disposés en croix autour de ceux qui marquent l'orientation parallèle (diagramme 1).

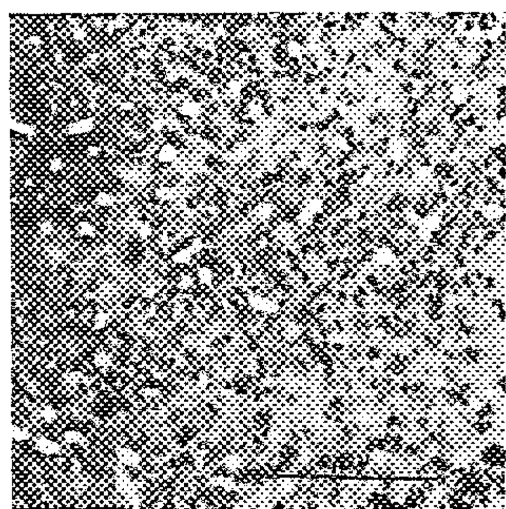


Fig. 4.

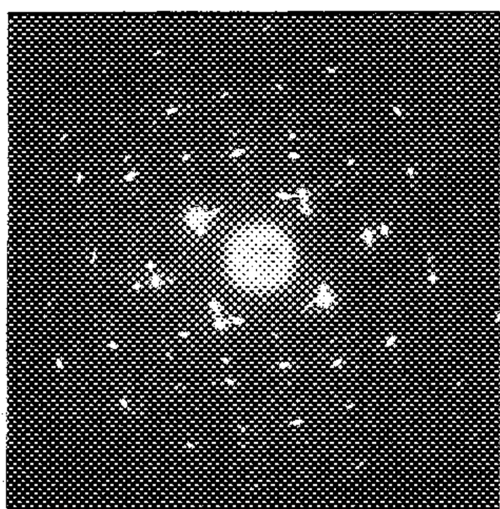


Fig. 5.

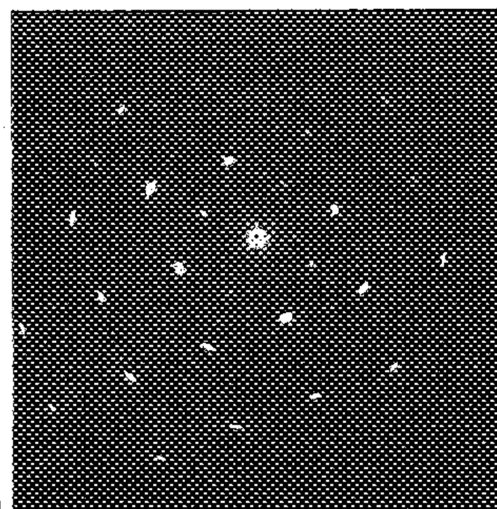


Fig. 6.

Dans certains cas nous avons obtenu des diagrammes qui présentent des points d'intensité faible disposés au centre des carrés formés par les points du plan réciproque (001) de l'argent (*fig.* 6). Des mesures précises nous ont permis d'attribuer ces points à un plan (001) du chlorure de sodium. Il faut donc admettre que des traces de chlorure de sodium restées à la surface de l'argent s'orientent de façon que : $(001)_{NaCl}//(001)_{Ag}$ et $[110]_{NaCl}//[100]_{Ag}$.

En faisant varier l'inclinaison du faisceau électronique par rapport à la couche d'argent, nous avons pu étudier, par microdiffraction, les déformations de cette dernière. Cette étude fera l'objet d'une autre publication.

(*) Séance du 20 mars 1961.

([1]) P. CONJEAUD, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 566.

([2]) C. SELLA et P. CONJEAUD, *Bull. Soc. fran . Min. Crist.*, 81, fasc. XXXIV.

([3]) OGAWA, WATANABE et FUJITA, *J. Phys. Soc. Jap.*, 10, 1955, p. 429.

([4]) UYEDA, *Proc. Phys. Math. Jap.*, 20, 1938, p. 656.

([5]) GOCHE et WILMAN, *Proc. Phys. Soc.*, 51, 1939, p. 625.

(*Laboratoire de Microscopie et Diffraction électroniques, Faculté des Sciences, Poitiers.*)

SPECTROGRAPHIE. — *Spectre d'absorption du ferrite d'erbium à structure grenat vers* 0,65 μ. Note (*) de M. **Bernard Dreyfus**, M[mes] **Janine Verdone-Thuillier** et **Madeleine Veyssié-Counillon**, transmise par M. Louis Néel.

Les auteurs ont étudié l'absorption de l'ion Er^{+++} dans le grenat, au voisinage de 15 400 cm^{-1}. Les transitions ont été attribuées à $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$. Des renseignements ont été obtenus sur l'influence du champ cristallin sur le niveau excité 9/2, et indirectement sur le fondamental 15/2.

L'action du champ cristallin dans les grenats, ferrites et gallates, sur les ions de terres rares, a fait l'objet récemment de nombreuses études. Signalons, en particulier, des mesures de résonance électronique (1), de susceptibilité magnétique (2) et d'absorption optique (3). Dans cette présente Note nous rapportons les résultats de mesures d'absorption optique au voisinage de 0,65 μ sur le grenat d'erbium à différentes températures. Le spectrophotomètre utilisé était du type Optica CF_4 à réseau. La résolution dans le domaine étudié est de 5 cm^{-1}. Un cryostat a permis d'examiner l'échantillon à 78 et à 4° K. Ce dernier était sous forme d'une plaquette monocristalline d'environ 50 μ d'épaisseur, obtenue par polissage mécanique.

Les mesures donnent directement en pourcentage la transparence de la lame. Dans la région de 0,65 μ on distingue trois raies, situées sur un fond continu variant lentement avec la longueur d'onde.

Ce fond se soustrait facilement par interpolation, et nous permet d'obtenir l'absorption due spécifiquement à l'ion Er^{+++} et de déterminer les caractéristiques de chacune de ces raies. Nous en donnons, ci-dessous, les énergies et les forces d'oscillateur, aux trois températures de mesure.

	4 °K.			78 °K.			293 °K.		
	ν_{max}.	$\Delta\nu$.	f.	ν_{max}.	$\Delta\nu$.	f.	ν_{max}.	$\Delta\nu$.	f.
Raie A........	15 347 ± 8	50	$2,5.10^{-7}$	15 277 ± 7	50	$3,7.10^{-7}$	15 255 ± 5	35	5.10^{-7}
» B........	15 405 ± 10	17	3.10^{-8}	15 338 ± 8	58	$5,9.10^{-8}$	15 318 ± 10	42	$1,5.10^{-7}$
» C........	15 497 ± 7	40	$1,6.10^{-7}$	15 410 ± 5	65	$1,8.10^{-7}$	15 422 ± 8	60	$2,2.10^{-7}$

ν, fréquence du maximum en cm^{-1};
$\Delta\nu$, largeur de raie en cm^{-1};
f, force d'oscillateur.

Étant donné les variations relativement faibles des rapports d'intensité des raies entre 4 et 293° K, il semble normal de penser que les transitions ont lieu à partir du même niveau fondamental. On sait que pour Er^{+++} ce niveau est $^4I_{15/2}$. Des transitions très voisines ont été observées dans d'autres sels et ont été attribuées à $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (4). Or, l'effet du champ

cristallin lève la dégénérescence et sépare l'état $J = 9/2$ en trois sous-niveaux dans l'approximation cubique.

Si $H_{crist} = a_J (J_x^4 + J_y^4 + J_z^4 - [3/(2J+1)] \operatorname{Tr} J_z^4)$,

$$E_1 = 117{,}6\, a_J, \qquad E_2 = 51{,}1\, a_J, \qquad E_3 = -109{,}9\, a_J,$$

E_2 et E_3 sont dégénérés d'ordre 4; E_1, d'ordre 2. Pour un environnement par des ions négatifs, a_J est négatif.

Le rapport $|(E_1 - E_2)/(E_1 - E_3)|$ vaut 0,293. Alors qu'expérimentalement $(\nu_A - \nu_B)/(\nu_A - \nu_C) = 0{,}35 \pm 0{,}06$. On peut considérer cet accord comme étant satisfaisant, et fournissant une preuve supplémentaire qu'il s'agit bien de l'état 9/2. En réalité la symétrie de l'environnement n'est pas tout à fait cubique. Ayant et Thomas (5) ont donné une méthode permettant de calculer l'effet du champ dû à la « distorsion » du cube des oxygènes. Prenant comme angle de rotation de chaque face $\alpha = 11°$, les valeurs propres de H_{crist} deviennent : a_J (103,9, 55,8, 34,8, — 93,6 et — 100,9). Étant donné la résolution de notre spectrophotomètre, on peut attribuer la première valeur à la transition A, les transitions B et C étant alors deux raies doubles non séparées; si l'on prend pour B et C le centre de gravité des raies calculées on trouve $(\nu_A - \nu_B)/(\nu_A - \nu_C) = 0{,}291$, valeur qui est légèrement plus éloignée de la valeur expérimentale mais sans qu'il soit possible de conclure à cause des incertitudes des mesures.

Enfin, de l'écartement des niveaux de l'état excité $J = 9/2$, il est possible de déduire celui du fondamental $J = 15/2$. Dans l'hypothèse d'un champ cubique n'agissant que sur les fonctions d'onde de J donné (on néglige la perturbation du deuxième ordre couplant les états entre eux), on trouve, en utilisant les coefficients de Clebsch-Gordan, $\Delta_{9/2}/\Delta_{15/2} = 538/604$, soit pour $\Delta_{15/2}$, 194 cm^{-1}. Cet écartement total est légèrement plus élevé que celui proposé par White et Andelin (6). Par contre, Thomas (7), à partir de la susceptibilité du gallate d'erbium, prévoit 228 cm^{-1}. Il est raisonnable d'admettre que le champ cristallin varie peu du ferrite au gallate. Le modèle simple adopté donne donc des résultats très satisfaisants, bien qu'on puisse estimer insuffisante l'hypothèse du couplage L.S pour le traitement des états excités (par exemple la règle des intervalles entre multiplets n'est pas vérifiée). Nous notons que l'intensité des raies croît avec la température (davantage pour la raie B que pour les deux autres). La valeur de la force d'oscillateur exclut la possibilité de transitions dipolaires magnétiques. On a l'habitude de considérer que ces raies, normalement interdites entre niveaux de même parité, pour une transition dipolaire électrique, sont dues à une faible admission de fonctions d'onde de la parité opposée. Ce mélange ne peut être causé que par des termes impairs du potentiel cristallin, soit statiques, soit dus aux phonons. Le fait que la probabilité de transition soit croissante avec la température montre que dans le présent

cas les termes statiques sont comparables aux termes dynamiques. Le résultat est en accord avec les conclusions de Broer, Gorter et Hoogshagen [8].

(*) Séance du 13 mars 1961.

(1) D. Boakes, G. Garton, D. Ryan et W. P. Wolf, *Proc. Phys. Soc.*, 74, 1959, p. 663.

(2) Pauthenet, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 388; Cohen et Ducloz, *J. Chem. Phys.*, 20, 1959, p. 402.

(3) K. A. Wickersheim et R. White, *Phys. Rev. Letters*, 4, 1960, p. 123; Pappalardo et D. L. Wood, *J. Chem. Phys.*, 36, 1960, p. 1734.

(4) Hoogshagen et Gorter, *Physica*, 14, 1948, p. 197.

(5) Y. Ayant et J. Thomas, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1955.

(6) White et Andelin, *Phys. Rev.*, 115, 1959, p. 1435.

(7) J. Thomas, Communication privée.

(8) Broer, Gorter et Hoogshagen, *Physica*, 11, 1945, p. 231.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Institut Fourier, Grenoble.*)

PHYSIQUE CRISTALLINE. — *Résonance paramagnétique de l'ion* Fe^{+++} *dans la kaolinite.* Note (*) de MM. **Étienne Boesman** et **Dirk Schoemaker**, présentée par M. Jean Wyart.

Dans cette Note nous communiquons les résultats d'une étude par la résonance paramagnétique de la kaolinite. Seize échantillons, d'origine différente, ont été étudiés à la température ambiante. Deux spectres prédominants, que nous appelons respectivement (I) et (II), apparaissent dans tous les échantillons (*figure*). Le spectre (I) caractérisé par un facteur $g \approx 4,2$ comporte trois raies d'absorption, partiellement superposées. Le spectre (II) n'a qu'une raie, caractérisée par un facteur $g \approx 2$.

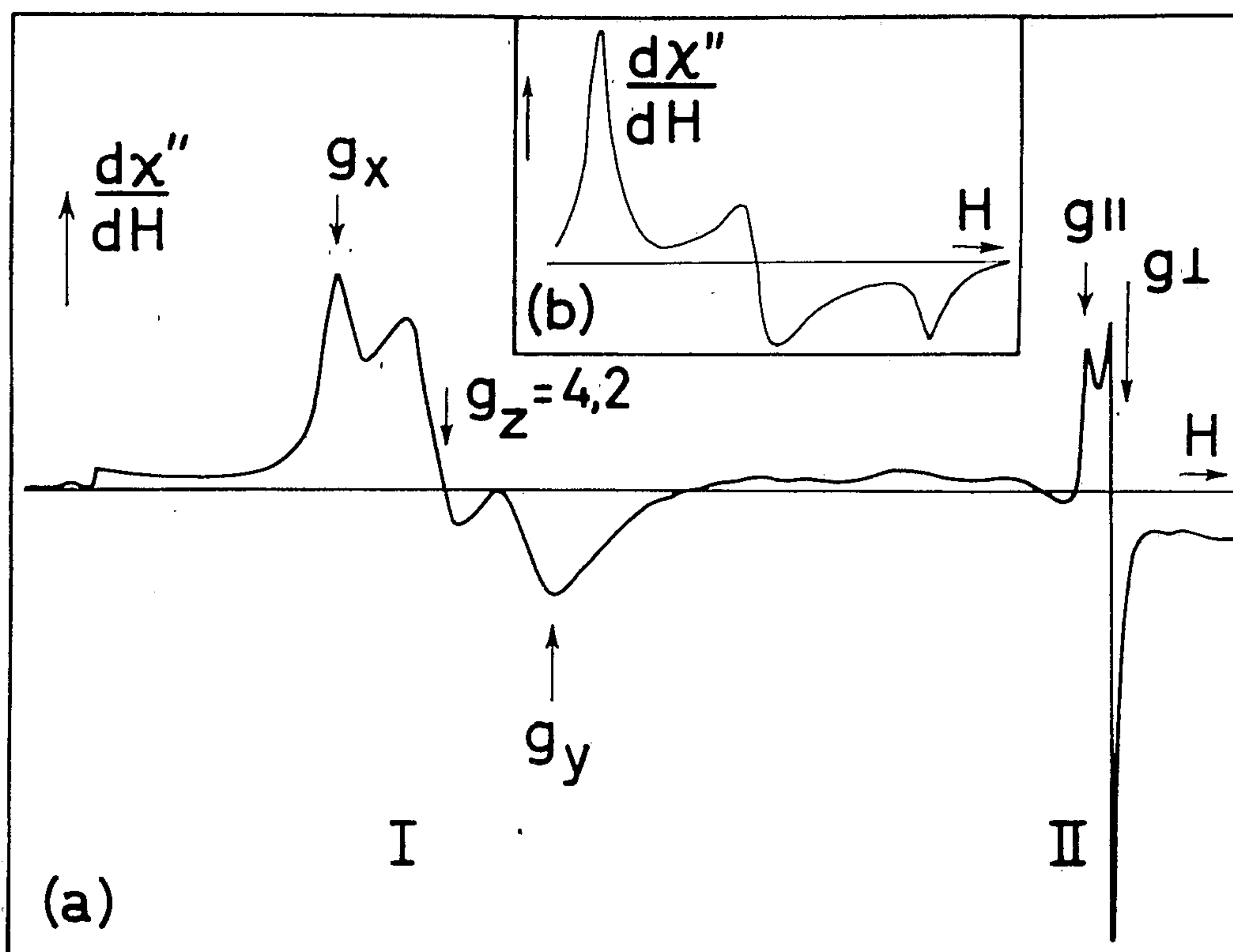
Il semble logique d'attribuer ces spectres à une impureté paramagnétique présente dans toutes les kaolinites. Pour l'identifier, il faut tenir compte du fait que les spectres s'observent à la température ambiante et qu'on n'y remarque aucune structure hyperfine. Nous en concluons que l'ion paramagnétique possède un temps de relaxation assez long, et qu'il faut, de plus, éliminer tous les éléments ayant un moment nucléaire. En tenant compte de ces remarques il ne faut retenir que fer et nickel.

L'analyse de tous les échantillons par spectrographie X a démontré qu'ils contenaient tous des impuretés de fer. D'autre part, aucune trace de nickel n'a été décelée par cette méthode. Ceci s'accorde bien avec les analyses des kaolinites.

Comme l'ion Fe^{++} ne donne une résonance observable qu'aux très basses températures, nous pouvons donc attribuer, avec une grande probabilité, les spectres observés à l'ion Fe^{+++}. Ajoutons, de plus, que l'intensité des spectres et la concentration en fer déterminée par spectrographie X varient dans le même sens.

L'état fondamental de l'ion Fe^{+++} est ^6S. Comme il ne possède donc pas de moment cinétique orbital, on s'attend à une résonance se manifestant sous forme d'une seule raie, avec ou sans structure fine, toute proche de la valeur du facteur g d'un électron libre. Si l'on enregistre le spectre de résonance paramagnétique d'une poudre, comme c'est le cas pour la kaolinite, chaque spectre anisotrope apparaît comme une moyenne sur toutes les orientations. Lorsque le tenseur g a une symétrie axiale, cette moyenne présente un profil de raie typique, comme l'ont démontré les calculs de Searl et al. [1]. Le spectre (II) présente précisément cette forme caractéristique. Nous sommes amenés ainsi à attribuer (II) à un ion Fe^{+++} dans un champ cristallin plutôt faible, ayant une grande symétrie, légèrement perturbée, afin de produire un tenseur g ayant une symétrie axiale. En prenant en considération le réseau de la kaolinite, un site octaédrique semble indiqué pour le Fe^{+++}, ce qui est généralement admis par les minéralogistes [2]. Comme Fe^{+++} remplace alors substitu-

tionnellement Al^{+++}, une distorsion de l'octaèdre est certainement admissible. Le spectre (I) ne peut pas s'expliquer de la même manière. Ici, g diffère beaucoup de 2. Il en résulte que les ions Fe^{+++} qui donnent lieu au spectre (I), sont situés dans un champ cristallin fort. Dans un travail récent, Castner et al. ([3]) ont trouvé dans le verre une seule ligne à $g \approx 4,2$, provenant de Fe^{+++}, qui remplace substitutionnellement Si^{4+} dans un site tétraédrique. Ces auteurs ont démontré que la valeur $g \approx 4,2$



(a) Courbe expérimentale d'une kaolinite typique.
(b) Courbe calculée (C. E. C. E., Bruxelles) avec paramètres $g_x = 3,52$, $g_y = 4,16$, $g_z = 5,00$ et largeur de raie H = 50 gauss.

s'obtenait à partir d'un spin-hamiltonien $E(S_x^2 - S_y^2) + g\beta HS_z$, où $E(S_x^2 - S_y^2)$ était le terme dominant. Par l'introduction d'une perturbation DS_z^2 ils trouvent un tenseur g orthorhombique $g_x, g_y = 30/7 \mp (120/49)\, D/E$, $g_z = 30/7$.

Nous avons calculé une moyenne sur toutes les orientations et avons trouvé effectivement pour les valeurs $g_x = 3,52$, $g_y = 5,00$, $g_z = 4,16$ la forme du spectre (I).

Un spin hamiltonien de ce type peut correspondre à plusieurs environnements possibles, mais un Fe^{+++} dans un site tétraédrique déformé avec une charge supplémentaire proche (pour compenser la différence de charge entre Fe^{+++} et S^{4+}) semble répondre le mieux aux exigences. Cette hypo-

thèse n'est pas tellement surprenante, puisque Fe occupe dans le verre et dans la glauconite de tels sites (4), (5). (La glauconite contient même l'ion Fe^{++} qui est plus grand, dans un site tétraédrique. Nous n'avons d'ailleurs trouvé aucune résonance dans ce minéral.) Il faut que les tétraèdres soient fortement déformés. Cela est plausible puisque leurs dimensions sont petites.

La conclusion que (I) provient de Fe^{+++} dans une coordination tétraédrique est confirmée par le fait qu'après déshydratation (I) change d'aspect, et se réduit à une seule ligne, tandis que (II) disparaît complètement. On sait que la couche octaédrique est principalement affectée par ce traitement. La modification de (I) d'autre part, peut s'expliquer peut-être par un changement dans la distorsion des tétraèdres. Une étude plus détaillée, et les recherches concernant la déshydratation et réhydratation, seront publiées ultérieurement.

(*) Séance du 20 mars 1961.

(1) J. W. SEARL, R. C. SMITH et S. J. WYARD, *Proc. Phys. Soc.*, 74, 1959, p. 491.

(2) R. E. GRIMS, *Clay Mineralogy*, Mac Graw Hill, 1953, p. 61.

(3) T. CASTNER, G. S. NEWELL, W. C. HOLTON et C. P. SLICHTER, *J. Chem. Phys.*, 32, 1960, p. 668.

(4) F. HOEBEKE et W. DEKEYSER, *I.R.S.I.A. Comptes rendus de Recherches*, n° 14, 1955, p. 103.

(5) F. HOEBEKE et W. DEKEYSER, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2171.

(*Laboratorium voor Kristallografie en Studie van Vaste Stoffen, Rozier 6, Gent.*)

PHYSIQUE CRISTALLINE. — *Étude en fonction de la température des variations de l'intensité de la lumière diffusée par un monocristal de chlorate de soude.* Note (*) de M[lle] **Lucienne Taurel** et M. **Gérard Fontaine**, transmise par M. Louis Néel.

Nous avons étudié les variations d'intensité lumineuse diffusée par un monocristal de chlorate de soude en réalisant des cycles thermiques entre 20 et 100° C.

Cette étude a été faite en lumière monochromatique naturelle et pour un angle de diffusion égal à 90°. Les valeurs absolues des facteurs de Rayleigh ont été déterminées en utilisant comme étalon le benzène (1).

1. *Étude de l'intensité lumineuse diffusée à température ordinaire avant tout traitement thermique.* — Les résultats sont indiqués dans le tableau I.

Tableau I.

Facteurs de Rayleigh d'un monocristal de chlorate de soude à 20° C avant traitement thermique.

Longueur d'onde λ de la lumière excitatrice (Å)...	5 780.	5 460.	4 358.
R théorique............	$0,69.10^{-7}$	$0,87.10^{-7}$	$2,23.10^{-7}$
R expérimental............	5,65 »	5,95 »	14,2 »
R expérimental (unité arbitraire).......	6,3	5,3	5,1

Le facteur de Rayleigh théorique correspond à la diffusion de la lumière par les ondes acoustiques, il a été calculé à partir des constantes élasto-optiques suivantes (2) :

$$p_{11} = 0,173, \quad p_{12} = 0,258, \quad p_{13} = 0,223, \quad p_{44} = -0,0187.$$

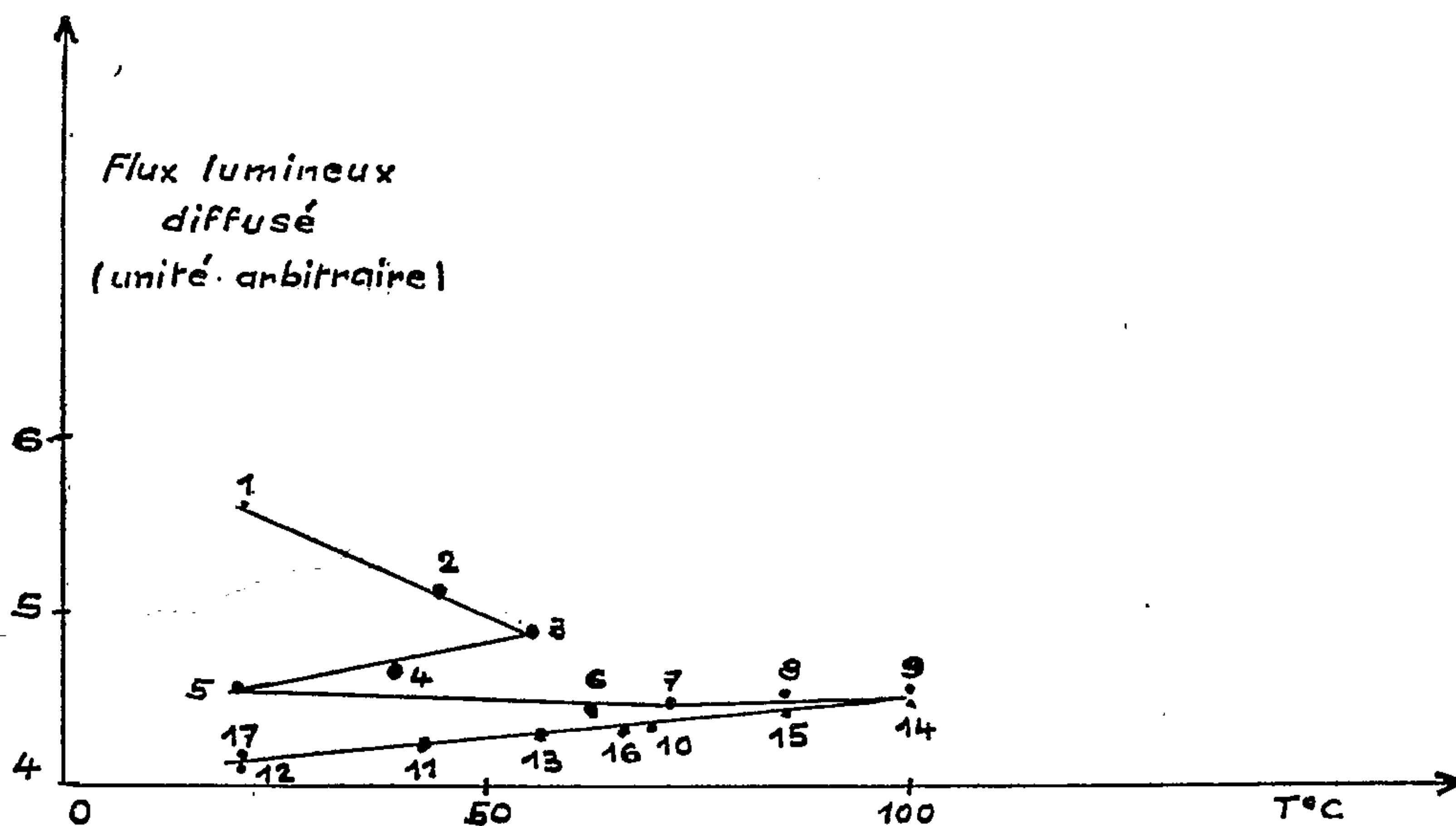


Fig. 1. — Variation du flux lumineux diffusé par un monocristal de chlorate de soude en fonction de la température (λ = 5 460 Å).

2. *Étude de la variation de l'intensité lumineuse diffusée au cours des cycles thermiques entre* 20 *et* 100° C. — Nous avons réalisé des variations de température de 10° C par heure. Les résultats obtenus sont indiqués sur les figures 1 et 2 pour $\lambda = 4\,358$ Å et 5 460 Å.

a. Au cours du premier chauffage, l'intensité de la lumière diffusée diminue lorsqu'on passe de 20 à 70° C.

b. Après deux chauffages et refroidissements successifs entre 20 et 100° C l'intensité de la lumière diffusée varie réversiblement en fonction de la température. Le rapport de Rayleigh est alors de la forme

$$R = R_1 T + R_2,$$

où T représente la température absolue.

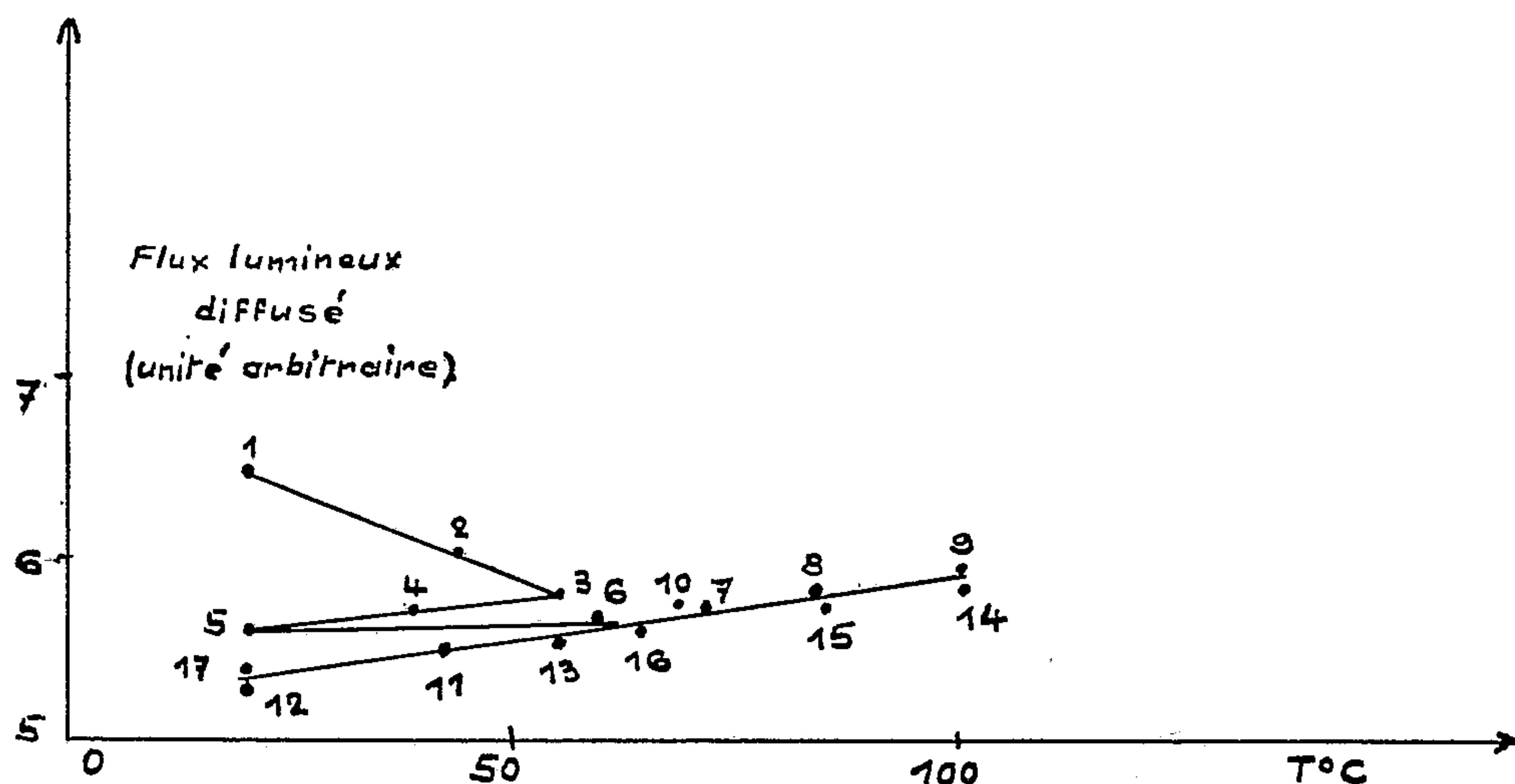


Fig. 2. — Variation du flux lumineux diffusé par un monocristal de chlorate de soude en fonction de la température ($\lambda = 4\,358$ Å).

La comparaison des résultats expérimentaux et théoriques est indiquée dans le tableau II (pour T = 293° K).

TABLEAU II.

Facteurs de Rayleigh d'un monocristal de chlorate de soude après traitement thermique.

Longueur d'onde de la lumière excitatrice (λ)...	5 780.	5 460.	4 358.
R théorique (T = 293° K)....	$0{,}69 \cdot 10^{-7}$	$0{,}87 \cdot 10^{-7}$	$2{,}23 \cdot 10^{-7}$
$R_1 T$ expérimental (T = 293° K).	$(0{,}8 \pm 0{,}4) \cdot 10^{-7}$	$(1{,}7 \pm 0{,}1) \cdot 10^{-7}$	$(4{,}9 \pm 0{,}3) \cdot 10^{-7}$
$R_2 T \lambda^4$ expérimental (en unités arbitraires)...............	$1 \pm 0{,}5$	$1{,}5 \pm 0{,}1$	$1{,}7 \pm 0{,}1$
R_2 expérimental.............	$(3{,}0 \pm 0{,}5) \cdot 10^{-7}$	$(2{,}8 \pm 0{,}1) \cdot 10^{-7}$	$(6{,}9 \pm 0{,}3) \cdot 10^{-7}$
$R_2 \lambda^4$ (unités arbitraires)......	$3{,}3 \pm 0{,}5$	$2{,}5 \pm 0{,}1$	$2{,}5 \pm 0{,}3$

3. *Conclusions.* — Les résultats obtenus présentent une analogie frappante avec ceux que fournit le quartz ([3]).

Dans le cas du quartz, la chute d'intensité lumineuse diffusée au cours des premiers chauffages, a été attribuée aux « nuages de Cottrell » constitués par des impuretés attirées par le champ des tensions élastiques que créent les dislocations. Il est possible que, dans le cas des cristaux piézoélectriques, une attraction d'origine électrostatique entre impuretés chargées et dislocations se superpose à l'action précédente.

La fraction réversible de l'intensité diffusée est deux fois plus forte que celle résultant de la diffusion de la lumière par les ondes d'agitation thermique qui se propagent dans le cristal parfait. Une possibilité est que l'excès d'intensité lumineuse diffusée soit dû aux « oscillations d'extrémité » qui se manifestent au voisinage des défauts de réseau.

(*) Séance du 20 mars 1961.

([1]) B. Chollot et G. Morlot, *J. Chem. Phys.*, 55, 1958, p. 515.

([2]) G. N. Ramachandran et V. Chandrasekharan, *Proc. Ind. Acad. Sc.*, 33, 1951, p. 199.

([3]) L. Taurel et S. P. F. Humphreys-Owen, *Proc. Phys. Soc.*, 75, 1960, p. 4473.

(*Laboratoire de Physique cristalline, Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.*)

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — *Spectres de résonance magnétique nucléaire et stéréochimie des oxydes* $C_{10}H_{18}O$ *de l'huile essentielle de géranium.* Note (*) de MM. **Attilio Melera** et **Yves-René Naves**, présentée par M. Jean Lecomte.

Des deux oxydes, cis- et trans-[méthyl-2 propène-1] yl-2 méthyl-4 tétrahydropyrannes, isolés de l'huile essentielle de géranium Bourbon, le premier se présente de préférence en conformation chaise et le second en conformation bateau B 3 ou 3 B de Reeves.

L'un de nous (Y.R.N.), Dietmar Lamparsky et Paul Ochsner ont isolé de l'huile essentielle de géranium de l'île de la Réunion deux oxydes $C_{10}H_{18}O$ qui sont les cis- et trans-[méthyl-2 propène-1] yl-2 méthyl-4 tétrahydropyrannes (I et II). Ils les ont décrits et, en même temps, les oxydes $C_{10}H_{20}O$ (III et IV) résultant de leur hydrogénation [1].

Nous allons maintenant déduire de l'étude des spectres de résonance magnétique nucléaire des quatre substances leur stéréochimie. Cette étude est particulièrement favorisée en raison de la substitution par le chaînon C_4 sur l'atome de carbone en 2 du cycle tétrahydropyrannique et de la position de la double liaison qui place le proton oléfinique sur l'atome de carbone en α du cycle. Les spectres ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre Varian HR-60 « Dual Purpose » donc, à la fréquence de 60 Mc, à 14 096 gauss, sur des solutions à environ 5 % dans le tétrachlorure de carbone, la substance de référence étant le tétraméthylsilane; les déplacements chimiques ont été mesurés par la méthode des bandes latérales.

Dans ces conditions, les signaux donnés par les H équatoriaux (H_e) se trouvent à 30-40 c/s vers un champ magnétique plus bas (c'est-à-dire avec une valeur en cycles par seconde plus élevée) que ceux des H axiaux (H_{ax}). En outre, nous savons qu'à un groupe méthyle secondaire (CH_3-CH<) axial correspond un couplage spin-spin de l'ordre de 8 c/s tandis qu'il est de 5 à 6 c/s dans le cas d'un groupe équatorial [2].

Le couplage du méthyle secondaire est de 5 à 6 c/s (52-57, 58-64, 52-57 et 58-66 c/s) pour I, II, III et IV respectivement. Le groupe se trouve donc en position équatoriale. Si nous admettons que I possède une configuration chaise assez voisine de celle du cyclohexane, il doit avoir, étant donné qu'il montre des constantes (d, n) moins « élevées » que II, la structure cis, donc *ee*, et nous allons voir que ceci est parfaitement corroboré par son spectre.

Le proton oléfinique de I se manifeste par un doublet (297-301 c/s); les deux CH_3 géminés (signal à 96 c/s) sont cause d'un couplage d'environ 1 c/s. Ce proton n'a qu'un seul proton en α, H''_{ax}, auquel il est couplé avec J = 9 c/s. Cet H''_{ax}, en raison de l'existence d'une double liaison en α, se manifeste avec H'_e dans la région de 213-243 c/s, tandis que H'_{ax} le fait dans celle de 179-212 c/s.

Dans le spectre de l'oxyde saturé correspondant (III), le groupement isopropyle donne lieu à un doublet à 49-55 c/s et H''_{ax} se trouve maintenant entre 168 et 211 c/s avec H'_{ax}, tandis que H'_e est donné par un octet entre 211 et 245 c/s. L'intégration confirme qu'il n'existe qu'un seul proton équatorial, et l'octet s'explique par un couplage H'_e— H'_{ax} J = 10 c/s et par des couplages $J_1 = 4$ c/s et $J_2 = 2$ c/s entre H'_e et les deux protons portés par l'atome de carbone en 5.

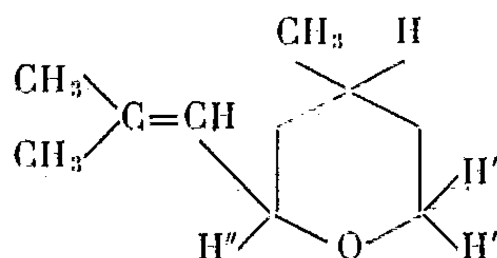
L'existence d'un méthyle secondaire équatorial dans II impliquerait en structure chaise l'orientation axiale du chaînon isobuténylique; il y aurait une forte interaction entre ce chaînon et l'hydrogène axial sur l'atome de carbone en 4 et il en résulterait une instabilité de l'oxyde qui n'existe pas. En outre, les signaux dus dans IV aux trois protons sur les atomes de carbone 2 et 6 se trouvent entre 193 et 232 c/s.

Nous pensons que ceci ne peut s'expliquer que dans le cas d'une conformation bateau qui pourrait être du type B3 ou 3B de Reeves ([3]), les deux substituants étant équatoriaux; ce sont d'ailleurs les seules dans lesquelles le couplage relatif au CH_3 secondaire puisse être considéré comme équivalent à celui constaté dans la structure chaise.

Le proton oléfinique de II (doublet 308-313 c/s) et les deux méthyles géminés (signal de 99 c/s) présentent un couplage d'environ 1 c/s. Ce proton oléfinique est actif dans un champ magnétique plus bas (environ 10 c/s) que le proton correspondant de I.

Le proton H″ quasi axial se trouve entre 240 et 267 c/s, soit 20 c/s plus haut que les protons H''_{ax} et H'_e de I, tandis qu'on relève, entre 200 et 230 c/s, H′ quasi équatorial et H′ quasi axial qui, du fait de la structure bateau, ont presque le même déplacement chimique et développent avec les deux protons portés sur l'atome de carbone 5 un triplet à couplage d'environ 3 c/s.

En conclusion, la stéréochimie des oxydes considérés comme cis (I et III) et trans (II et IV) n'est en aucun point en contradiction avec les spectres de résonance magnétique nucléaire si l'on admet que les premiers se présentent de préférence en conformation chaise et les deux autres en l'une des conformations bateau B3 ou 3B de Reeves.



(*) Séance du 20 mars 1961.

(1) Y. R. Naves, D. Lamparsky et P. Ochsner, Mémoire en cours d'impression pour le *Bulletin de la Société chimique de France*.

(2) Communication privée de Jim Shoolery et Roy Johnson, des laboratoires Varian, à Palo Alto, Cal. (U. S. A.), à l'un des auteurs (A. M.). *Voir* aussi : J. Shoolery et M. T. Rogers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 5133.

(3) R. E. Reeves, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 1500.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Modifications par irradiation neutronique des pertes diélectriques de verres borosilicatés.* Note de M. **Jean Paymal**, Mlle **Béatrix Savouret** et M. **Klaus Leibrecht**, présentée par M. Francis Perrin.

L'irradiation par les neutrons thermiques de verres borosilicatés provoque une augmentation des pertes diélectriques qui est importante même pour des doses relativement faibles auxquelles d'autres propriétés telles que le poids spécifique ne sont pas très sensiblement affectées.

De nombreux auteurs ont signalé que la présence de bore ou de lithium dans certains matériaux permettait d'obtenir, après des irradiations relativement courtes dans un réacteur nucléaire, des modifications importantes des propriétés de ces matériaux ([1]) à ([5]). Ces modifications sont attribuées à l'action des particules de grande énergie provenant de la réaction (n, α) des neutrons thermiques sur le ^{10}B ou le ^{6}Li. Nous avons étudié les variations de pertes diélectriques à la fréquence de 9 000 MHz, de deux verres contenant du bore, irradiés à différentes doses de neutrons thermiques. Les mesures ont été effectuées par la méthode des cavités résonantes selon un montage dérivé du dispositif de Pound et mis au point par Leibrecht ([6]). Les échantillons en forme de disque étaient placés au fond de la cavité; leur diamètre était inférieur à celui de la cavité, car l'irradiation de disques de diamètre égal n'a pas été possible. Le calcul des pertes d'après les formules de Barlow et Cullen ([7]) est valable pour un échantillon de même diamètre que la cavité; on a utilisé une relation empirique pour transposer les résultats à des échantillons du diamètre inférieur.

Les compositions moléculaires des deux verres utilisés sont les suivantes

Verre pyrex.		*Verre au plomb.*	
SiO_2	82,8	SiO_2	66,2
B_2O_3	11,5	B_2O_3	12,5
Al_2O_3	1,3	PbO	10,4
Na_2O	3,4	Na_2O	4,3
K_2O	1,0	K_2O	6,6

Ces verres irradiés ont déjà fait l'objet de plusieurs études; en particulier il a été signalé que le poids spécifique du pyrex ([8]) augmentait de 2 % environ au maximum pour une dose de 7.10^{17} n.cm^{-2} et que celui d'un verre au plomb ([9]) similaire (SiO_2, 68,2; B_2O_3, 11,5; Al_2O_3, 0,5; PbO, 10,4; Na_2O, 4,1; K_2O, 5,3) diminuait de 1 % environ pour une dose de 6.10^{18} n.cm^{-2}.

Les irradiations ont été faites à EL_2 dans des conditions similaires à celles des cas précédents, dans un flux égal ou inférieur à 10^{12} n.cm^{-2}.s^{-1}, à une température voisine de 70° C.

Les variations des pertes diélectriques (*fig.* 1 et 2 et tableau suivant) sont de même sens et à chaque dose sont presque égales pour les deux verres étudiés, alors que les variations de poids spécifique se trouvaient être de sens contraires l'une à l'autre ([8]). De plus, les variations de pertes diélectriques sont importantes pour des doses faibles, environ 2.10^{17} n.cm^{-2} n'a pas une influence marquante sur le poids spécifique et qui se manifeste alors que les variations de poids spécifique n'atteignaient 90 % de leur

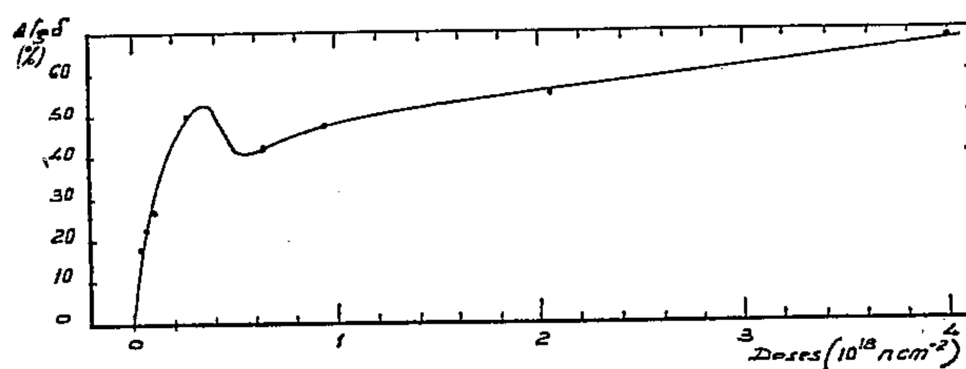


Fig. 1. — Variation en pour-cent de leurs valeurs initiales, des pertes diélectriques du verre pyrex en fonction de la dose de neutrons thermiques.

valeur maximale qu'à une dose de 6.10^{17} n.cm^{-2} pour le pyrex et 6.10^{18} n.cm^{-2} pour le verre au plomb. Il faut donc supposer que les variations des pertes diélectriques sont dûes à un effet de l'irradiation qui à des doses beaucoup plus faibles. On pourrait peut être attribuer la majeure partie des modifications observées aux doses inférieures à 2.10^{17} n.cm^{-2}

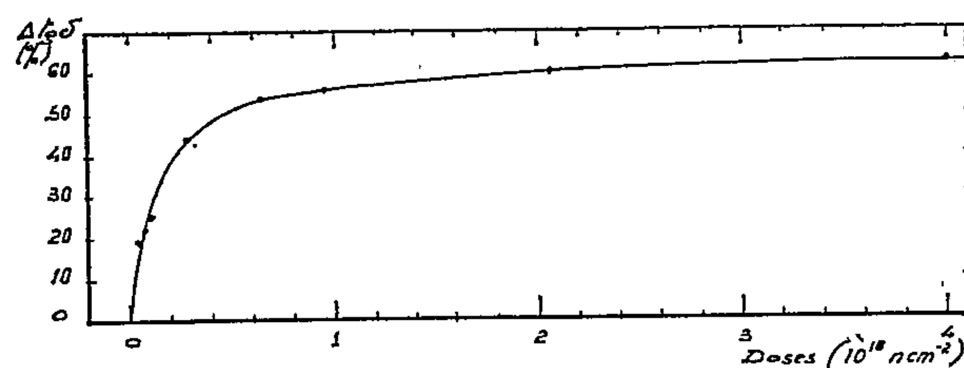


Fig. 2. — Variation en pour-cent de leurs valeurs initiales, des pertes diélectriques du verre au plomb en fonction de la dose de neutrons thermiques.

à un effet thermique qui affecterait le sillage des particules provenant des réactions (n, α). Aux doses supérieures à cette valeur, les modifications seraient imputables aux effets de l'irradiation qui influent sur le poids spécifique.

On a également constaté que pour chacun des deux verres la constante diélectrique augmente d'environ 5 % et cela quelles que soient les doses pour des irradiations comprises entre 0,39 et 40.10^{17} n.cm^{-2}.

La guérison des variations des pertes diélectriques a été menée de façon discontinue par séjour des échantillons pendant vingt minutes à des températures croissant de 30 en 30°. Au début de ce traitement les pertes mesurées

à température ambiante augmentent sensiblement, puis elles diminuent jusqu'à retrouver leurs valeurs initiales quand le traitement atteint la température de recuisson du verre.

Doses (10^{17} n.cm^{-2}).	Pyrex. tg δ = 7,85.10^{-3} ε = 4,72 $\frac{\Delta \text{tg}\,\delta}{\text{tg}\,\delta}$ (%).	Pyrex. ε.	Verre au plomb. tg δ = 7,50.10^{-3} ε = 6,71 $\frac{\Delta \text{tg}\,\delta}{\text{tg}\,\delta}$ (%).	Verre au plomb. ε.
0,39	+18	4,94	+19	7,08
0,61	+23	4,91	+22	6,98
1,04	+27	–	+25	–
2,88	+50	–	+44	–
6,40	+42	4,92	+53	7,13
9,55	+48	4,89	+55	7,14
20,6	+55	4,93	+59	7,06
40,0	+68	4,94	+62	7,07

(1) D. T. KEATING, *Phys. Rev.*, 97, 1953, p. 832.

(2) P. PERIO, M. TOURNARIE et M. GANCE, *Action des rayonnements de grande énergie sur les solides*, Gauthier-Villars, Paris, 1955, p. 113.

(3) M. LAMBERT et M. A. GUINIER, *Action des rayonnements de grande énergie sur les solides*, Gauthier-Villars, Paris, 1955, p. 117.

(4) R. TRUELL, J. DE KLERCK et D. W. LEVY, *J. Appl. Phys.*, 29, 1958, p. 225.

(5) C. MYLONAS et R. TRUELL, *J. Appl. Phys.*, 29, 1958, p. 1252.

(6) K. LEIBRECHT, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3302 et 3966.

(7) H. M. BARLOW et A. L. CULLEN, *Microwave Measurements*, Constable and Co Ltd, London.

(8) J. PAYMAL, M. BONNAUD et P. LE CLERC, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2335.

(9) J. PAYMAL, P. LE CLERC, M. BONNAUD et S. DE BONNERY, *Compte rendu du Colloque sur certains aspects de la dosimétrie des rayonnements*, Vienne, 7-11 juin 1960, p. 555 à 566.

(*Centre de Recherches de la Compagnie de Saint-Gobain, 52, boulevard de la Villette, Paris, 19e* et *Laboratoire d'Électronique et Radioélectricité de la Sorbonne.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination de la grosseur des ions en solutions à partir de résultats conductimétriques.* Note (*) de Mme **Marthe Kikindai**, présentée par M. Paul Pascal.

Nous avons déterminé les grosseurs des ions de l'iodure de potassium et du nitrate d'argent dans l'alcool, à partir des résultats conductimétriques et en utilisant les méthodes de Stokes et de Bjerrum. Les hypothèses impliquées dans les deux méthodes ne sont pas identiques, le désaccord des résultats trouvés pour le nitrate d'argent provient sans doute du fait que son comportement en solution est moins simple, moins conforme à la théorie que celui de l'iodure de potassium, cas pour lequel l'accord est bon.

Quand il s'agit de déterminer la grosseur d'un ion dans un cristal il n'y a pas d'ambigüité sur ce qu'il s'agit de mesurer. En solution, cette grandeur est beaucoup moins précise du fait de la solvatation, la séparation ion-solvant n'étant pas toujours bien nette. D'autre part, à partir d'une même donnée expérimentale, des résultats différents peuvent être obtenus suivant les bases théoriques des calculs employés.

Nous nous proposons de confronter les résultats des calculs permettant d'atteindre la grosseur des ions à partir de la conductibilité des solutions.

La première méthode s'appuie sur la relation de Stokes, l'autre sur la conception de Bjerrum sur la formation de paires d'ions en solution, paires d'ions qui n'interviennent plus dans la conductibilité.

1° D'après la loi de Stokes :

$$r = \frac{0,814}{\eta_0 \lambda_0},$$

λ_0, conductibilité équivalente limite de l'ion;
η_0, viscosité du solvant.

Soit Λ_0 la conductibilité équivalente limite d'un sel AB décomposé en ses ions A et B. On peut atteindre la conductibilité λ_{0A} de deux façons :

a. si l'on connait le nombre de transport de l'ion A soit t_A^0 par la relation

(1) $$\lambda_{0A} = t_A^0 \Lambda_0;$$

b. si l'on connait la conductibilité équivalente limite de B soit λ_{0B} par la relation

(2) $$\lambda_{0A} + \lambda_{0B} = \Lambda_0;$$

2° d'après la relation de Bjerrum qui donne la constante de dissociation K en fonction de la distance minimale d'approche de deux ions monovalents :

(3) $$K^{-1} = 4\pi N . 10^{-3} \left(\frac{\varepsilon^2}{DkT}\right)^3 Q(b)$$

et

$$b = \frac{\varepsilon^2}{aDkT}$$

N, nombre d'Avogadro; ε, charge de l'électron; D, constante diélectrique du solvant; k, constante de Boltzman; T, température absolue; a, distance minimale d'approche de deux ions.

Nous considérerons séparément deux cas, celui de l'iodure de potassium et celui du nitrate d'argent en solution dans l'éthanol.

Cas de l'iodure de potassium. — Nous avons déterminé [1] les conductibilités équivalentes limites de l'iodure de potassium en solution dans l'éthanol entre 15 et 40° ainsi que les constantes de dissociation correspondantes. Nous connaissons d'autre part les rayons cristallins de l'ion potassium et de l'ion iodure

$$Rc_K = 1{,}33\ \text{Å}, \qquad Rc_I = 2{,}17\ \text{Å}.$$

Loi de Stokes. — Les nombres de transport dans l'alcool sont connus à 25° seulement pour les chlorures de sodium et de lithium [2].

Donc à partir du nombre de transport de l'ion Cl^-, puis de $\lambda_{0\,Cl}$ et de la conductibilité équivalente de KCl dans l'alcool (1) nous avons

$$\lambda_{0\,K} = \Lambda_{0\,KCl} - \lambda_{0\,Cl} = 23{,}55$$

et aussi

$$\lambda_{0\,I} = \Lambda_{0\,KI} - \lambda_{0\,K} = 24{,}68.$$

Les rayons de Stokes correspondants (η de l'alcool à 25° = 0,01078) sont

$$r_K = 3{,}2\ \text{Å} \quad \text{et} \quad r_I = 3{,}0\ \text{Å}.$$

Loi de Bjerrum. — A partir de chaque valeur de K aux différentes températures on détermine la valeur de $Q(b)$ correspondante. Il existe des tables [6] donnant b en fonction de $\log Q(b)$, on connaît donc b et par la relation (3) on calcule la distance minimale d'approche « a » des deux ions. Nous obtenons les résultats suivants :

T(°C)	15	20	25	30	35	40
a(Å)	6,6	6,1	5,9	5,4	5,7	5,7

donc pour KI à 25° :

$$a = 5{,}9\ \text{Å} \quad \text{d'après la loi de Bjerrum,}$$
$$r_K + r_I = 6{,}2\ \text{Å} \quad \text{d'après la loi de Stokes,}$$
$$Rc_K + Rc_I = 3{,}5\ \text{Å}.$$

Nous trouvons par les deux méthodes des valeurs sensiblement les mêmes, la différence entre les distances minimales d'approche des ions cristallins et en solution peuvent s'interpréter par la solvatation des ions dans l'alcool que la constance du produit de Walden permettait de prévoir.

Cas du nitrate d'argent [3] :

$$Rc_{Ag} = 1{,}26, \qquad Rc_{NO_3} = 1{,}89.$$

Loi de Stokes. — La conductibilité $\lambda_{0\,NO_3}$ est donnée d'après $\Lambda_{0\,LiNO_3}$ (4) et $\lambda_{0\,Li}$ (2) :

$$\lambda_{0\,NO_3} = \Lambda_{0\,LiNO_3} - \lambda_{0\,Li} = 25{,}65,$$
$$\lambda_{0\,Ag} = \Lambda_{0\,AgNO_3} - \lambda_{0\,NO_3} = 16{,}08.$$

D'après la loi de Stokes,

$$r_{Ag} = 4{,}6\ \text{Å} \quad \text{et} \quad r_{NO_3} = 2{,}9\ \text{Å},$$
$$r_{Ag} + r_{NO_3} = 7{,}6\ \text{Å}.$$

D'après la relation de Bjerrum, on a

T(°C)	15	20	25	30	35	40
a(Å)	2,9	2,8	2,8	2,8	2,7	2,7

Nous trouvons par la méthode de Bjerrum une valeur de a très petite, inférieure même à la somme des rayons cristallins. Ce fait se produit également dans l'alcool méthylique (5) à 25° :

$$r_{Ag} + r_{NO_3} = 5{,}4\ \text{Å} \quad \text{et} \quad a = 2{,}36\ \text{Å}.$$

D'autre corps présentent également cette singularité qu'on a tenté d'expliquer par la formation de liaison de covalence. Pour le cas du nitrate d'argent nous pensons que cette discordance est liée à la présence des ions nitrates qui ont souvent un comportement moins simple, moins conforme aux théories que les halogénures.

(*) Séance du 13 mars 1961.
(1) H. Brusset et M. Kikindai, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1777.
(2) J. R. Graham, G. S. Kelle et A. R. Gordon, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 2352.
(3) M. Kikindai, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1683.
(4) H. N. Campbell et G. H. Debris, *Canad. Chem.*, 34, 1956, p. 1232.
(5) A. G. Ogston, *Trans. Faraday Soc.*, 32, 1936, p. 1679.
(6) N. Bjerrum, *Kgl. Danske Vidensk. Selskab*, 7, n° 9, 1926.

(*Centre de Recherches de Chimie de l'École Centrale des Arts et Manufactures.*)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Sur la pyrolyse du dichlorométhane.* Note (*) de

M[lle] **Monique Vacherot**, MM. **Roger Mari** et **Michel Niclause**, présentée par M. Georges Champetier.

1. En 1958-1959, nous avons étudié, par la méthode statique, la pyrolyse du dichlorométhane gazeux, à 500° C, dans un récipient en *silice* et à des pressions initiales voisines de 150 mm Hg.

Nous avons montré que cette décomposition se produit essentiellement selon :



$$CH_2Cl_2 = C + 2HCl.$$

Après chaque expérience, on brûlait le dépôt de carbone qui était apparu sur la paroi du réacteur et celui-ci était ensuite dégazé soigneusement avant la manipulation suivante.

Dans ces conditions, la réaction a une allure *auto-accélérée* et une augmentation du rapport surface/volume du réacteur accélère la réaction (*fig.* 1).

En outre des produits principaux (C et HCl), il se forme de petites quantités d'autres substances, que nous avons identifiées et dosées par *chromatographie gazeuse* ([1]), à savoir, par ordre d'importance décroissante : CH_3Cl, $CHCl_3$, C_2HCl_3; traces de CH_4 et de $CH_2 = CCl_2$.

Nous avons montré que, parmi les produits de la réaction, le *chloroforme* et le *trichloréthylène* ont une *influence accélératrice* sur la pyrolyse du dichlorométhane.

Ces faits nous ont conduits à penser que l'allure auto-accélérée de la réaction est due, en partie au moins, à la formation de petites quantités d'accélérateurs ($CHCl_3$ et C_2HCl_3) et nous avons émis l'hypothèse que la pyrolyse du dichlorométhane implique la participation d'un mécanisme en chaînes, dont certains processus sont hétérogènes.

L'ensemble de ces recherches a d'ailleurs été présenté par l'un de nous dans une thèse en juin 1959 ([2]).

2. A la suite de ce travail, nous avons eu connaissance de la publication récente de Norrish et coll. ([3]), qui trouvent, comme nous, que la pyrolyse du dichlorométhane conduit essentiellement à la formation de carbone et d'acide chlorhydrique et est catalysée par une surface de silice.

Mais ces auteurs ont essentiellement étudié la réaction dans des récipients dont les parois étaient recouvertes d'un dépôt de carbone.

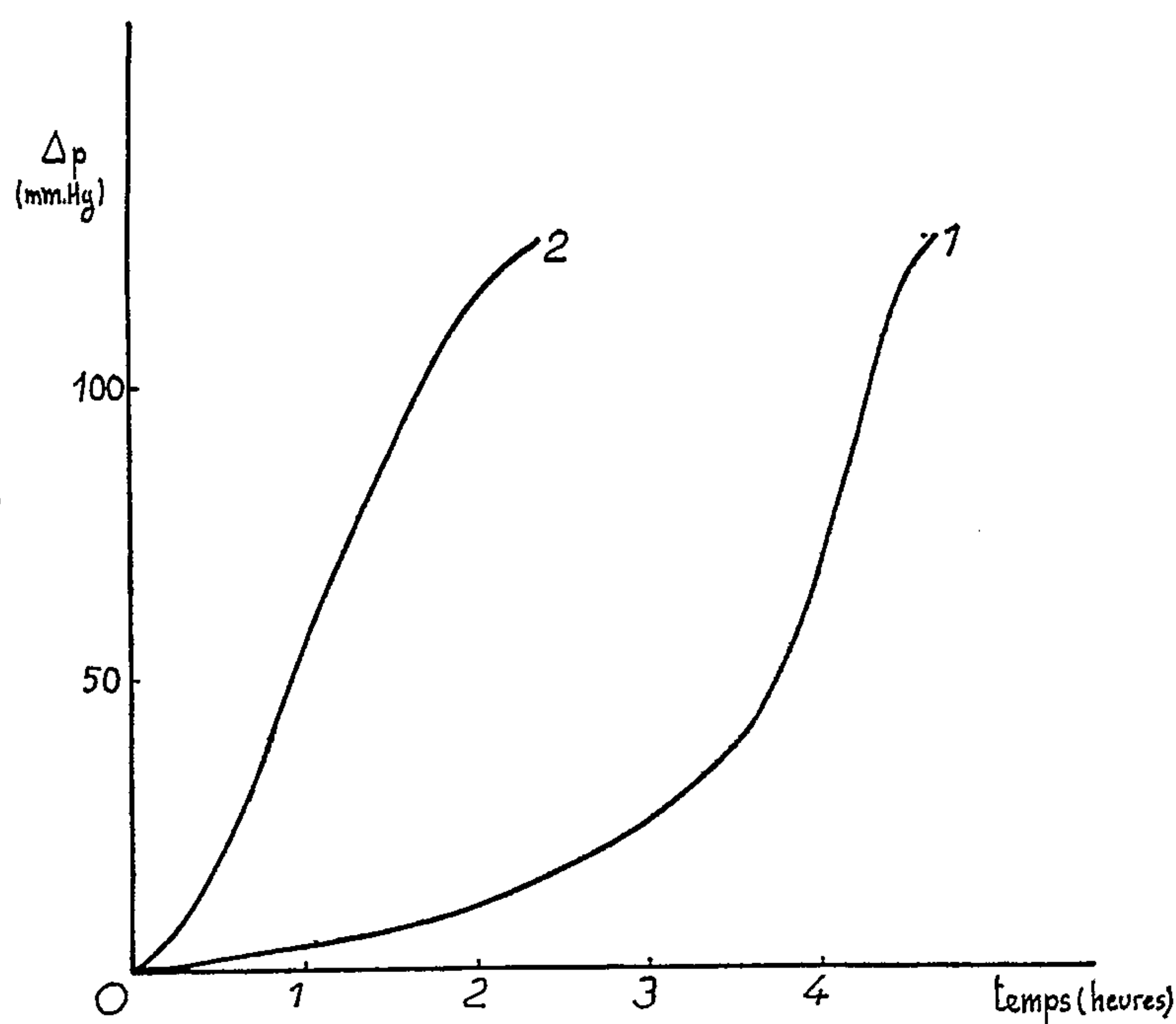
Examinant tout d'abord cette pyrolyse en statique vers 530° C, Norrish et coll. trouvent, comme nous, une allure auto-accélérée.

Dans le but d'analyser les produits « secondaires » de la réaction, ces auteurs ont ensuite décomposé du dichlorométhane en dynamique, mais vers 600-650° C; ils ont alors mis en évidence, par chromatographie

gazeuse, la formation de petites quantités de CH_3Cl, C_2HCl_3, $CHCl_2—CHCl_2$ et $CHCl_3$ et de traces de CCl_4, CHCl = CHCl et C_2Cl_4.

Ils ont en outre montré que l'addition de petites quantités de CHCl = CHCl accélère la pyrolyse du dichlorométhane vers 530° C.

Norrish et coll. en concluent que CHCl = CHCl est un intermédiaire de la réaction et que celle-ci relève d'un mécanisme en chaînes à branchement dégénéré dû précisément à CHCl = CHCl.



T = 500° C; $P_{0\,CH_2Cl_2}$ = 155 mm Hg.
Courbe 1 : S/V = 0,7 cm^{-1}. Courbe 2 : S/V = 5,1 cm^{-1}.

3. Bien que dans nos conditions expérimentales nous n'ayons pas trouvé CHCl = CHCl parmi les produits « secondaires » de la réaction, nous avons vérifié que ce corps accélère effectivement la pyrolyse du dichlorométhane. Mais l'expérience nous a montré que l'allure auto-accélérée de cette réaction ne disparaît pas par addition de CHCl=CHCl en quantité (1 %) pourtant bien supérieure à celle (0,1 à 0,2 %) qui, d'après Norrish et coll. apparaîtrait au cours d'une décomposition normale. D'ailleurs, ce fait ressort également des propres expériences de ces auteurs sur l'effet accélérateur de CHCl = CHCl. Ces résultats ne sont pas en accord avec le schéma réactionnel suggéré par Norrish et coll.; mais ils ne sont pas étonnants, si l'on tient compte du fait qu'il apparaît, au cours de la pyrolyse du dichlorométhane, de petites quantités de $CHCl_3$ et C_2HCl_3, qui, comme nous l'avons montré, sont des accélérateurs de la réaction et contribuent, par suite, à lui donner une allure auto-accélérée.

En conclusion, il est vraisemblable que le mécanisme, complexe, de décomposition thermique du dichlorométhane est notablement différent de celui proposé par Norrish et coll.

Nous poursuivons actuellement l'étude cinétique de cette réaction.

(*) Séance du 20 mars 1961.

(1) Notons d'ailleurs que nous avons trouvé les mêmes produits « secondaires » lorsque la réaction était effectuée dans un récipient dont la paroi était recouverte de carbone,

(2) M. VACHEROT, *Thèse de 3e cycle*, Nancy, juin 1959.

(3) M. R. HOARE, R. G. W. NORRISH et G. WHITTINGHAM, *Proc. Roy. Soc.*, A 250, 1959, p. 180.

(*Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences. 1, rue Grandville, Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

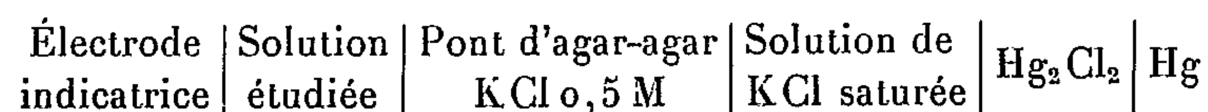
ÉLECTROCHIMIE. — *Nouvelle technique de l'électrolyse : l'électrode à convection thermique. Application aux méthodes électrochimiques d'analyse.* Note de M. **Lucien Ducret**, présentée par M. Georges Champetier.

Afin d'obtenir des densités de courant aussi élevées que possible les méthodes électrochimiques d'analyse utilisent le phénomène de convection et presque exclusivement la convection mécanique. La solution et l'électrode indicatrice sont donc toujours en mouvement relatif. Si l'électrode est fixe, la solution est animée d'une vitesse aussi constante que possible, au contraire si la solution est immobile les diverses électrodes utilisées sont animées de mouvements périodiques : électrodes solides tournantes ou vibrantes, électrode liquide comme l'électrode à gouttes de mercure dont le volume varie en fonction du temps. La reproductibilité de la courbe fondamentale $i = f(E)$ (i, courant d'électrolyse; E, potentiel de l'électrode indicatrice) dépend de la technique utilisée. L'expérience montre que la plus fidèle est l'électrode à gouttes de mercure.

Nous avons pensé qu'il était possible de substituer la convection thermique à la convection mécanique, en créant entre une électrode indicatrice fixe et une solution immobile un gradient de température convenable et constant par chauffage ou refroidissement de l'électrode. S'il est difficile pratiquement de soustraire des calories de manière continue et mesurable, il est par contre très simple de fournir des quantités de chaleur connues en utilisant l'effet Joule. C'est donc finalement le chauffage électrique de l'électrode que nous avons retenu de préférence à l'écoulement continu et régulier d'un fluide à l'intérieur d'une électrode creuse.

L'électrode indicatrice peut être constituée, par exemple, d'un fil de platine de quelques millimètres et de faible diamètre (0,2 à 0,6 mm) soudé à deux tubes de verre remplis de mercure dans lequel viendront plonger les deux conducteurs du circuit de chauffage (*fig.* 1). L'utilisation du courant alternatif permet d'obtenir une surface d'électrode statistiquement équipotentielle.

Le schéma du montage destiné au tracé des courbes intensité-potentiel est représenté sur la figure 2. Il comprend trois circuits électriques : le circuit de chauffage, le circuit d'électrolyse, le circuit servant à la détermination du potentiel de l'électrode indicatrice. Le circuit de chauffage alimenté par une tension alternative de 6 V comprend un ampèremètre A et un rhéostat Rh. Dans le circuit d'électrolyse, un potentiomètre P permet de fixer la tension; un galvanomètre G mesure l'intensité du courant de la pile :



Électrode indicatrice	Solution étudiée	Pont d'agar-agar KCl 0,5 M	Solution de KCl saturée	Hg_2Cl_2	Hg

La demi-pile au calomel est représentée sur la figure 2 par E_1.

Le potentiel de l'électrode indicatrice est déterminé à l'aide d'un voltmètre électronique (V) par rapport à une électrode de référence $E_{réf.}$ (*fig.* 2).

La cellule est placée dans un thermostat.

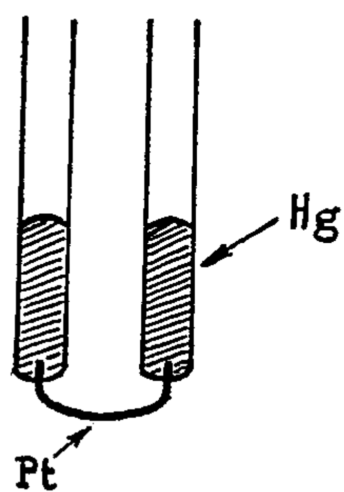


Fig. 1.

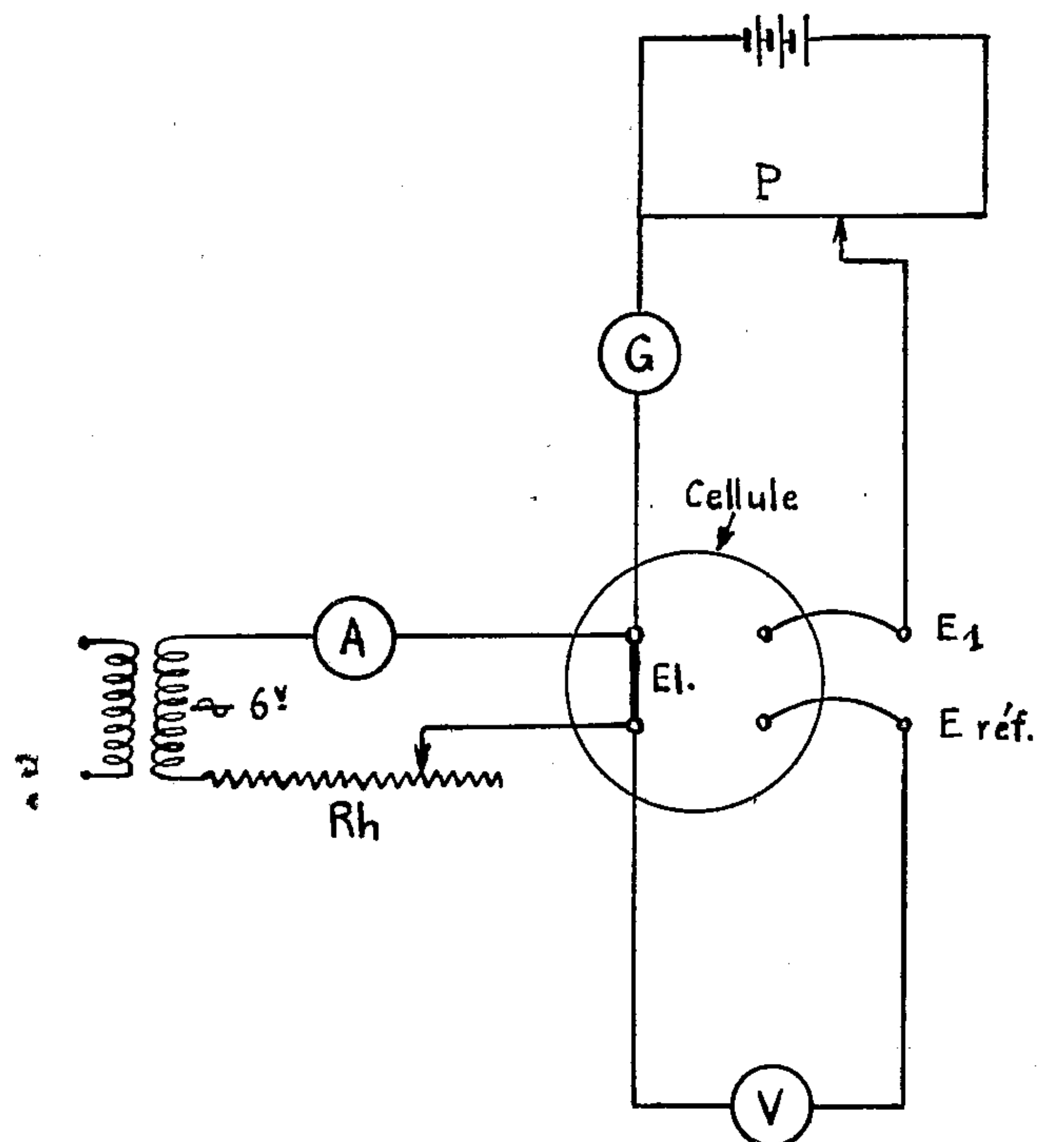


Fig. 2.

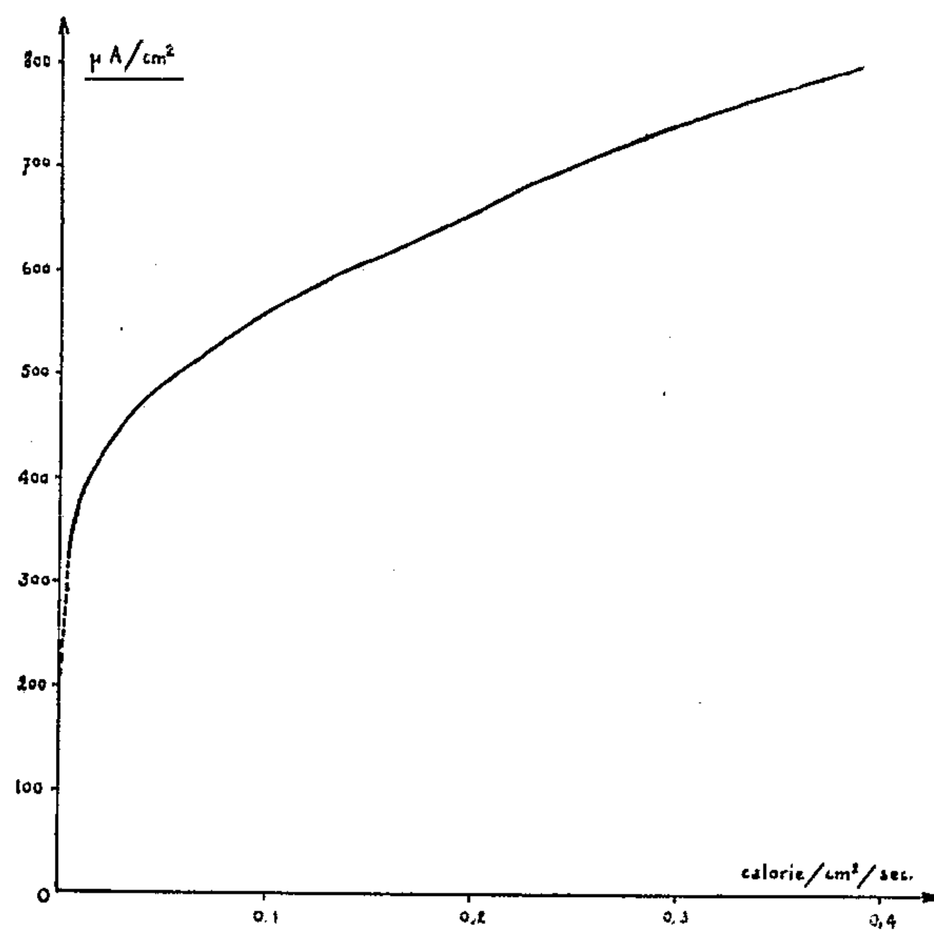


Fig. 3.

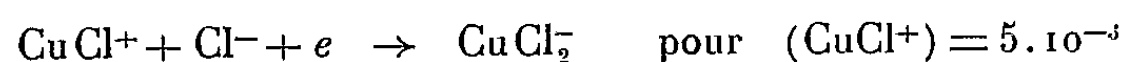
Résultats expérimentaux. — 1. Dès que la quantité de chaleur dissipée en une seconde par unité de surface d'électrode (cm²) dépasse une valeur

voisine de 10^{-2} cal, le potentiel de l'électrode indicatrice et le courant d'électrolyse présentent une grande stabilité en régime permanent. Le régime transitoire après fixation du potentiel ou de l'intensité est très court (inférieur à 10 s).

La reproductibilité des courbes intensité-potentiel est excellente.

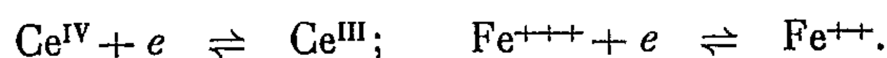
2. Pour un système électroactif donné, en présence d'une concentration convenable d'électrolyte indifférent, la loi fondamentale reliant l'intensité du courant limite de diffusion à la concentration du corps électrolysé : $i_D = kc$ est vérifiée à 0,5 % près lorsque la concentration varie entre 10^{-3} et 10^{-4} ions-g/l et à environ 0,2 % entre 10^{-3} et 10^{-2}.

3. L'étude de la variation de l'intensité du courant limite en fonction de la quantité de chaleur dissipée par l'électrode par centimètre carré et par seconde est représentée sur la figure 3. Cette courbe a été établie en traçant pour un système électroactif donné :



$$CuCl^{+} + Cl^{-} + e \rightarrow CuCl_2^{-} \quad \text{pour} \quad (CuCl^{+}) = 5.10^{-3}$$

un faisceau de courbes $i = f(E)$ en faisant varier la surface, le diamètre de l'électrode et l'intensité du courant de chauffage. Des courbes de forme identique sont obtenues avec d'autres systèmes :



$$Ce^{IV} + e \rightleftharpoons Ce^{III}; \qquad Fe^{+++} + e \rightleftharpoons Fe^{++}.$$

La quantité de chaleur dissipée par seconde et par centimètre carré est calculée dans le cas d'une électrode cylindrique par la formule

$$\frac{Q_{cal}}{S_{cm^2}} = \frac{1}{J}\frac{4\rho}{\pi^2}\frac{I^2}{d^3},$$

ρ, résistivité du métal exprimé en ohms-centimètres I; courant de chauffage en ampères; d, diamètre de l'électrode en centimètres.

Pour une électrode de platine, on a $Q/S \sim 10^{-6}\, I^2/d^3$.

4. On peut montrer qualitativement la réversibilité du phénomène en créant un gradient de température de signe contraire, en plaçant par exemple un mélange réfrigérant sur le mercure des tubes support de l'électrode indicatrice; le courant d'électrolyse augmente.

Application aux méthodes électrochimiques d'analyse. — Cette nouvelle technique est applicable aux méthodes classiques : potentiométrie à courant constant ou nul, polarographie anodique (sur métaux nobles ou graphite), polarographie cathodique sur métal amalgamé, ampérométrie, etc.

(*École Nationale des Industries agricoles et alimentaires, Paris.*)

POLAROGRAPHIE. — *Étude de la décarboxylation de l'acide dihydroxymaléique*. Note (*) de M. **Maurice Fleury**, présentée par M. Georges Champetier.

On admet généralement une décarboxylation en aldéhyde glycolique. Par polarographie et spectrophotométrie, nous mettons en évidence un stade intermédiaire avec deux produits en C_3. Ceux-ci se condensent, à pH > 5 en hydroxypyruvate trimère, à pH > 12 en sa forme énediolique.

Dans un grand intervalle de pH, l'acide dihydroxymaléique (DHM) donne, au polarographe, une vague anodique d'oxydation de la fonction ènediol; elle se déplace régulièrement lorsque le pH croît, en devenant plus négative. Pour une alcalinité suffisante, elle atteint — 0,40 à — 0,45 V [1], mais elle disparaît (rapidement à pH 13,3, presque instantanément à pH 14) au profit d'une vague beaucoup plus négative : — 0,6 V, semblable à celle du trimère (I) de l'acide hydroxypyruvique [2]. Celui-ci doit se former par une décarboxylation suivie d'une condensation. Le titrage potentiométrique confirme la libération d'une mole de CO_2 par mole d'acide DHM. De même, la spectrophotométrie montre le déplacement de la bande de l'ion DHM à 290 mμ en bande de l'ènediolate du trimère à 272 mμ.

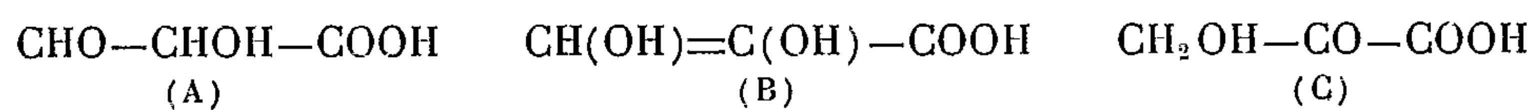
Les phénomènes ont ensuite été étudiés dans la solution aqueuse de l'acide (pH 2,5 au départ). Pour doser les divers constituants, on effectue tout d'abord un polarogramme dans NaOH 0,1 N : les dérivés en C_3 se trimérisent rapidement en donnant la vague ($E_{1/2}$ = — 0,6 V) du trimère (I), alors que l'acide DHM se transforme lentement. On le dose grâce à sa vague ($E_{1/2}$ = — 0,4 V). Quant à l'aldéhyde glycolique, il s'obtient par différence.

Comme recoupement, on peut doser les acidités fortes présentes : 0 pour l'aldéhyde glycolique; 1 pour les acides en C_3, 2 pour l'acide DHM.

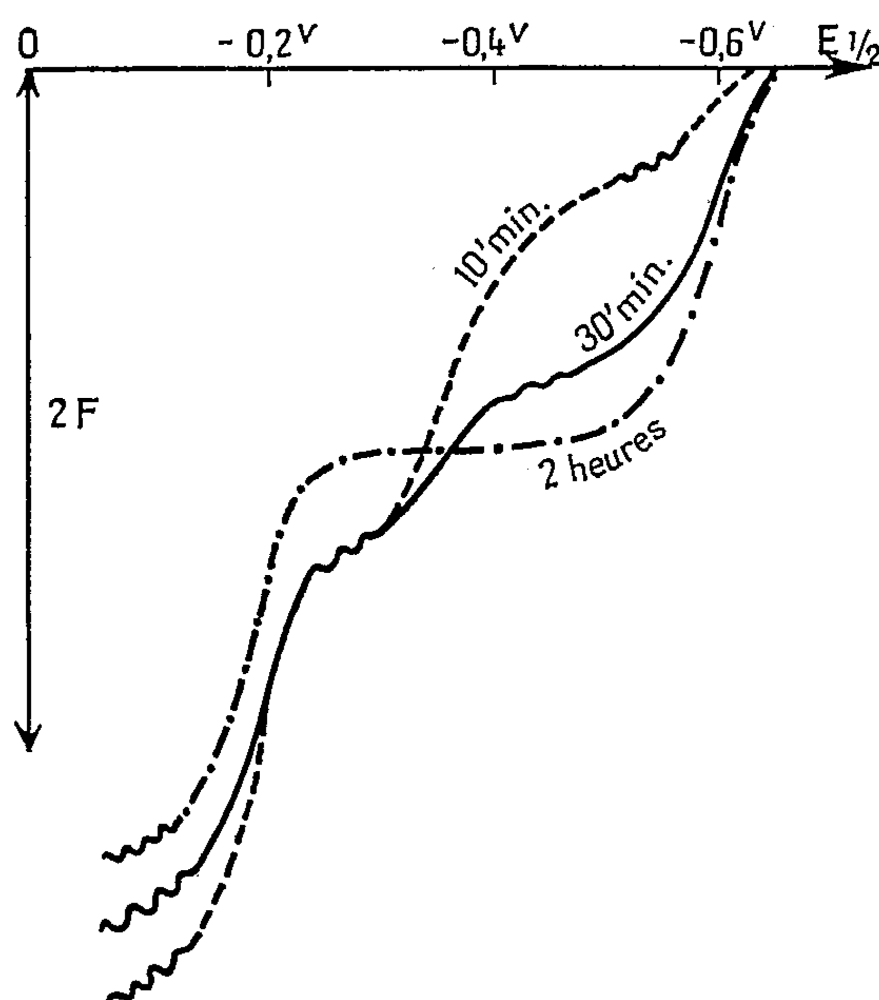
Le problème délicat consistait à préparer une solution ne renfermant que des produits en C_3, l'acide DHM ayant été entièrement décarboxylé, et non ceux-ci. On y arrive en maintenant au bain-marie à 45° C, pendant 15 à 20 mn, une solution d'acide DHM 0,02 M.

On a titré cryoscopiquement par NaOH, au point de transition de Na_2SO_4, une solution M/8 des produits en C_3 préparés dans des conditions voisines des précédentes. Avant toute addition de base, on obtient un abaissement Δ normal, si l'on défalque Δ dû aux ions H^+ libres. Dès les additions de NaOH, Δ diminue; pour 1 équiv, il est tombé au 1/3 d'un Δ normal. L'existence d'un trimère présentant les caractéristiques du trimère (II) de la Note précédente [2] se trouve vérifiée avec plus d'exactitude que dans les précédentes mesures, puisque la correction due à NaBr est supprimée.

Trois acides en C_3 sont à envisager :



(B) représentant théoriquement la forme énediolique commune à (A) et (C). La solution donne, avec la semicarbazide, la semicarbazone de l'aldéhyde glycolique avec un rendement de 50 %. (On a vérifié que cette formation était accompagnée d'un dégagement de CO_2 correspondant à 0,5 mole par mole d'acide DHM.) La solution présente une bande d'ènediol activé à 250 mμ, ainsi qu'une vague anodique de 1 F. Ces faits sont en accord avec la coexistence, à partie égale, de l'acide dihydroxyacrylique (B), (correspondant à la réductone) donnant la vague anodique, et d'un autre



Évolution du polarogramme d'une solution 2.10^{-3}M acide DHM dans la soude N/10, en fonction du temps.

produit (A) ou (C), donnant la semicarbazone de l'aldéhyde glycolique, par décarboxylation de sa propre semicarbazone; (B) n'est pas en équilibre avec son partenaire carbonylé, sinon on obtiendrait 100 % de semicarbazone, par déplacement d'équilibre.

Il reste à savoir lequel, de (A) ou (C), se forme en même temps que (B). Par analogie avec ce qui se passe pour la reductone, il est logique d'admettre que la structure (A) est moins stable que (B), et que c'est (C), le véritable acide hydroxypyruvique, qui coexisterait avec (B); le non équilibre entre (B) et (C) rappelle le non équilibre reductone-aldéhyde hydroxypyruvique ([4]).

La décarboxylation de (B) peut être suivie par augmentation de la quantité de semicarbazone de l'aldéhyde glycolique formée, ou par diminution, soit de la vague anodique, soit de la bande spectrale. On constate

ainsi que (B) se décarboxyle plus facilement que son partenaire. Lorsque 50 % de (B) se sont décarboxylés, une faible proportion seulement de C a commencé à se décomposer (pour une décarboxylation totale de 25 %).

(B) et (C) sont oxydables par l'iode en excès : On obtient alors, après traitement à la semicarbazide, les semicarbazones correspondant à 50 % de COOH—CO—CHO et 50 % de COOH—CO—COOH. Quand on atteint un certain stade de décarboxylation, la première est toujours plus abondante que la deuxième; (B) se décarboxylant plus rapidement que (C), c'est donc lui qui s'oxyde en COOH—CO—COOH.

(*) Séance du 20 mars 1961.

(1) Par rapport à l'électrode à calomel saturée.

(2) M. FLEURY et P. SOUCHAY, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1472.

(3) P. SOUCHAY et M. GRAIZON, *Chim. Anal.*, 36, 1954, p. 85.

(4) G. HESSE, RÄMISCH et REMER, *Chem. Ber.*, 89, 1956, p. 2137; B. EISTERT, HAUPTER, *Chem. Ber.*, 91, 1958, p. 703.

(Laboratoire de Chimie P. C. B. IV, Faculté des Sciences, Paris.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Mesure de la variation du frottement intérieur d'un cuivre de haute pureté avec l'amplitude de vibration.* Note (*) de MM. **Gaston Collette** et **Georges Saada**, présentée par M. Albert Portevin.

L'étude dont les résultats sont exposés ici, a un double but :

a. préciser les conditions d'emploi de l'hystérésimètre à tôles déjà décrit par l'un de nous [1];

b. mesurer la variation de frottement intérieur d'une éprouvette de cuivre avec l'amplitude de la déformation, dans un domaine de fréquence (0,6 Hz environ) où ce phénomène n'a pratiquement pas été étudié [2].

Description de l'appareil. — Sur le volant de l'appareil représenté sur la figure 1 de la référence [1], nous avons fixé (*fig.* 1) une aiguille rigide, en duralumin, portant à son extrémité une lame de rasoir. Éclairée à l'aide d'une lampe à vapeur de mercure, cette lame se déplace devant un microscope. Ce déplacement est projeté sur une règle graduée. L'agrandissement de l'image peut atteindre 600.

L'ensemble constitué par l'hystérésimètre et le microscope est placé sur un socle isolé des vibrations, dans une enceinte destinée à le protéger des courants d'air et des fluctuations de température.

Mode opératoire. — Rappelons que la détermination du décrément δ_l de la lame exige les mesures préalables de la période T_0 de la partie supérieure du fil, du décrément δ_f et de la période T_1 du fil pincé à ses deux extrémités, de la période T_2 et du décrément δ_{f+l} de l'ensemble fil + lame.

L'erreur absolue sur le décrément δ_l est de l'ordre de 4.10^{-4}.

On peut mesurer également la variation du module de Young E de la lame, à partir de la variation de la période T_2. Celle-ci étant mesurée à une milliseconde près, on peut détecter une variation relative du module de l'ordre de 0,7 % [3].

La grandeur observée en fait est l'élongation maximale θ du volant, dont on mesure le décrément. Connaissant les constantes de l'appareil, les dimensions de la lame, son module de Young, on peut calculer l'allongement ε de la fibre la plus déformée, à partir de la valeur mesurée de θ.

Essais effectués. — Nous avons utilisé un échantillon de cuivre OFHC à 99,98 % de pureté, recuit à 700° C, refroidi lentement au four et vieilli plusieurs jours à la température ambiante. Les dimensions de l'éprouvette étaient 120 × 11 × 0,7 mm. Elle contenait 130 grains/mm² environ.

Nous avons mesuré à la température de 21° C :

— la variation du frottement intérieur du fil seul, pour des élongations du pendule allant par valeurs croissantes de $\theta_0 = 3,125.10^{-4}$ à $\theta_1 = 9,375.10^{-3}$ radians. Nous avons pu établir que le frottement intérieur du fil seul était invariable, dans ces conditions, aux erreurs d'expériences près;

— la variation de la période T_2, et, partant, du module de Young de l'éprouvette, dans les mêmes conditions que précédemment; celui-ci reste invariable. Les périodes T_0, T_1 et T_2 valent respectivement 2,792, 1,780 et 1,992 s;

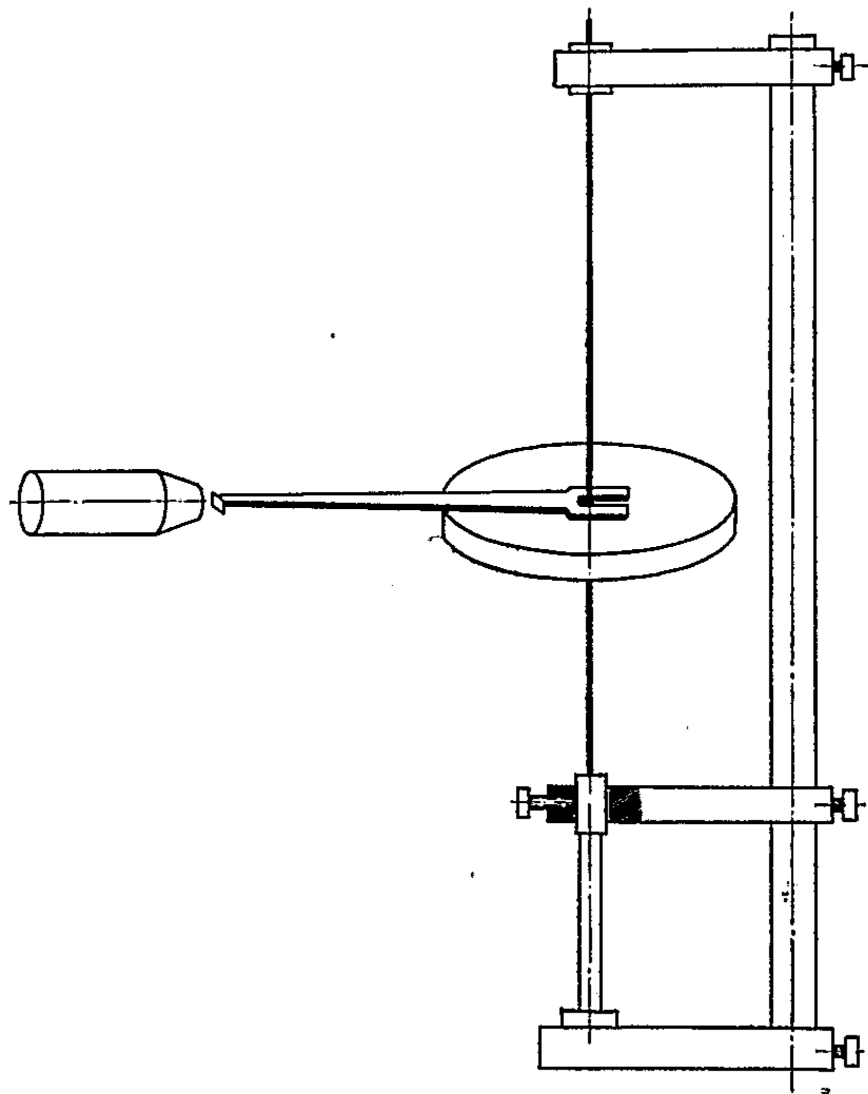


Fig. 1. — Dispositif d'observation des petits mouvements du volant.

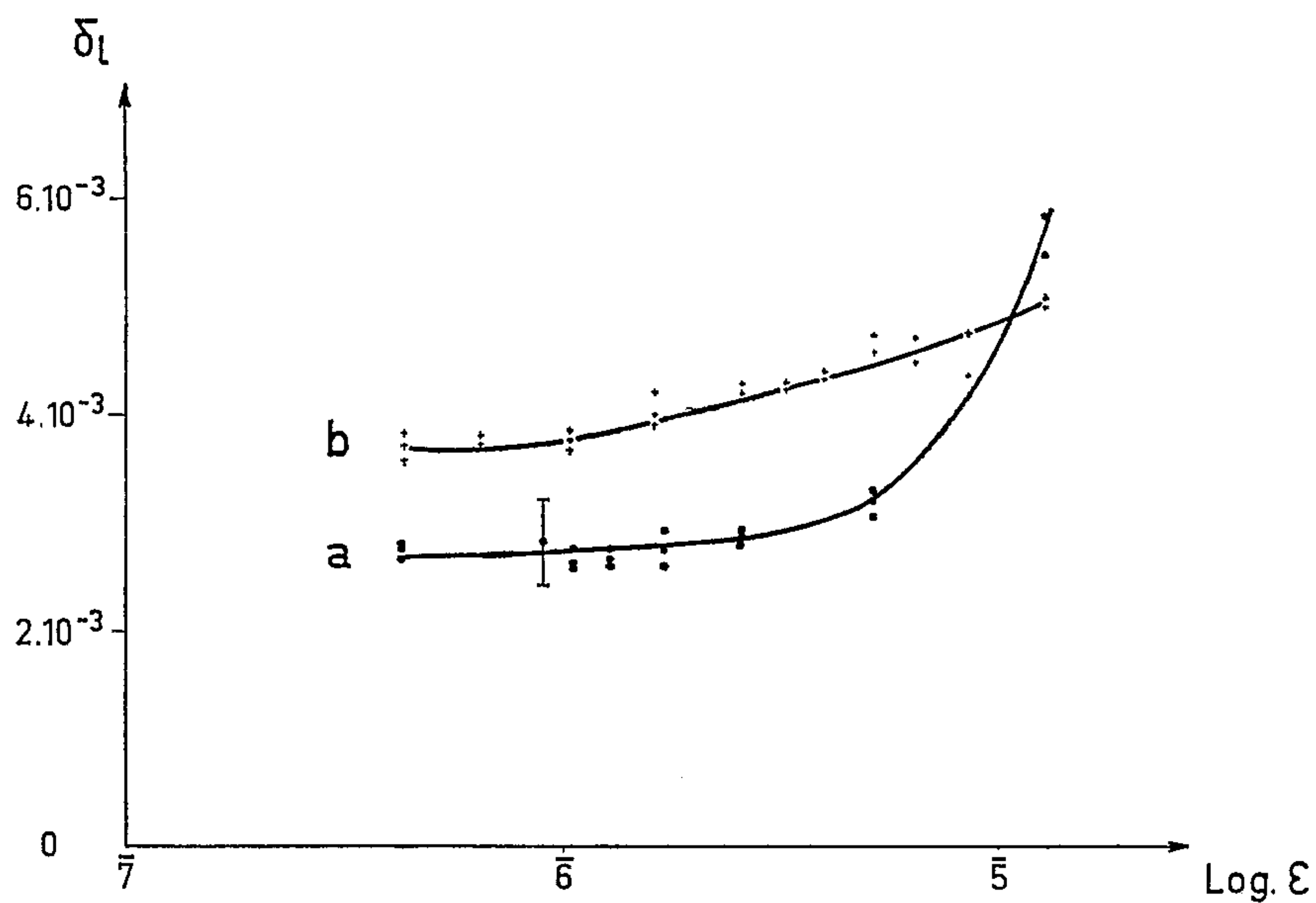


Fig. 2. — Variation du frottement intérieur avec le logarithme de l'allongement de la fibre la plus déformée.

— la variation du frottement intérieur de la lame, en faisant varier θ *par valeurs croissantes* de θ_0 à θ_1, ce qui correspond à des valeurs de la déforma-

tion de la fibre la plus déformée comprises entre $\varepsilon_0 = 4,5.10^{-7}$ et $\varepsilon_1 = 1,1.10^{-5}$. Le résultat est représenté sur la figure 2 (courbe *a*).

Après avoir laissé la lame en place quelques jours, nous avons recommencé la même expérience et obtenu le résultat représenté sur la figure 2, (courbe *b*).

Conclusions. — *a.* La variation du décrément de la lame avec l'amplitude de déformation doit, à notre avis, être attribuée au mouvement des dislocations ([5]). En effet, pour une valeur de la déformation inférieure à une certaine valeur ε_c, le frottement intérieur reste constant; il varie ensuite très rapidement avec ε. Le fait d'autre part de dépasser la valeur ε_c, conduit à une modification irréversible des propriétés de la lame (*fig.* 2, courbe *b*). Dans le cas étudié ε_c vaut sensiblement $3,3.10^{-6}$, ce qui correspond à une contrainte σ_c de 16 g/mm^2.

b. La valeur du frottement intérieur aux faibles déformations est assez élevée, si on la compare par exemple aux valeurs obtenues par Caswell ([4]). Ceci peut être dû au fait qu'on opère à très faible fréquence, et sur des polycristaux; ce point fera l'objet d'études ultérieures.

c. Nous n'observons pas de variation de module. Or, d'après la théorie de Granato et Lücke ([5]), celle-ci devrait être de l'ordre de grandeur de l'augmentation de frottement intérieur vers les faibles amplitudes, qui, dans nos essais, ne dépasse pas quelques millièmes. Une variation du module de cet ordre de grandeur est indécelable avec nos méthodes de mesure.

d. L'utilisation du pendule se faisait habituellement pour des allongements de l'ordre de $1,1.10^{-5}$. Le frottement intérieur dû aux dislocations est donc susceptible dans ces conditions d'affecter l'observation de certains phénomènes étudiés à l'aide de ce pendule.

(*) Séance du 20 mars 1961.

(1) G. COLLETTE, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2756.

(2) Nous avons reçu récemment une Communication du Professeur J. D. Fast sur une mesure de ce genre effectuée sur un fer pur. Cette Communication doit paraître incessamment dans la revue *Métaux, Corrosion, Industries.*

(3) H. FUNAKUBO, *Thèse*, Faculté des Sciences, Paris, 1961.

(4) H. L. CASWELL, *J. Appl. Phys.*, 29, 1958, p. 1210.

(5) A. H. GRANATO et K. LÜCKE, *J. Appl. Phys.*, 27, 1956, p. 583 et 789.

(*Institut de Recherches de la Sidérurgie, Saint-Germain-en-Laye, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Contribution à la détermination de la composition de l'alcalicellulose.* Note (*) de M. **François-A. Abadie-Maumert**, présentée par M. Georges Champetier.

En combinant les données des clichés de diffraction de rayons X et celles de l'analyse de l'alcalicellulose, on trouve que la maille cristalline de l'alcalicellulose semble être constituée selon le rapport stœchiométrique : cellulose, 2; NaOH combinée, 1; NaOH en solution, 1; eau de solution, 11. Le rapport cellulose, 2; NaOH combinée, 1, confirme les résultats obtenus par la méthode des restes et par l'analyse du soufre combiné après sulfuration de l'alcalicellulose.

D'après les plus récentes études de clichés de diffraction de rayons X, les caractéristiques de la maille de la cellulose naturelle sont : $a = 8,2$ Å, $b = 10,3$ Å, $c = 7,9$ Å et $\beta = 83°,3$ [1]. D'autre part, les caractéristiques de la maille de l'alcalicellulose I, résultant du traitement de la cellulose naturelle par une solution de soude à environ 18 %, sont : $a = 12,8$ Å, $b = 10,3$ Å, $c = 13,2$ Å et $\beta = 40°$. Il en résulte que la densité de la cellulose naturelle cristalline est 1,625 et que le passage de la cellulose naturelle à l'alcalicellulose I amène une augmentation de 168,8 % du volume de la maille cristalline.

Ces données ont été utilisées pour expliquer les résultats expérimentaux, obtenus dans une installation pilote pour l'essai des pâtes à viscose, et pour tenter d'apporter quelques éclaircissements sur la composition réelle de l'alcalicellulose. Pour éliminer les variations expérimentales inévitables, les résultats indiqués sont la moyenne de 10 essais successifs.

Après trempage durant 2 h dans une solution de soude à 18 % et pressage durant 120 s sous une pression de 22 kg/cm², l'alcalicellulose formée avait les caractéristiques moyennes suivantes : poids, 3243 g; volume, 2189 ml; cellulose, 1026 g; NaOH, 479 g; eau, hémicellulose, matières extractives, etc., 1738 g. La concentration de la soude dans les eaux mères restant après pressage a été déterminée selon une méthode inspirée de celle utilisée par G. Champetier [2]; elle a été trouvée égale à 16,85 %, avec une densité de 1,187.

Les clichés de diffraction de rayons X permettent de calculer que les 1026 g de cellulose avaient à l'origine un volume de 631 ml et que l'alcalicellulose I correspondante a un volume de 1065 ml. Les 1124 ml restant correspondent aux eaux mères qui, par suite du gonflement extraréticulaire ou intermicellaire, demeurent incluses entre les micelles de la cellulose, ce qui indique qu'une partie des eaux mères se trouve incluse à l'intérieur de la maille cristalline de l'alcalicellulose. Les 1124 ml d'eaux mères se trouvant à l'extérieur des micelles représentent 1334 g dont 225 g de NaOH et 1109 g d'eau et de substances dissoutes, c'est-à-dire que 254 g de NaOH et 629 g d'eau se trouvent inclus à l'intérieur de la maille cristalline. Si l'on admet, comme semblent l'indiquer les théories admises

par la majorité des auteurs, que l'eau n'est pas combinée dans l'alcalicellulose et qu'on suppose, ce qui paraît logique, que l'eau incluse dans la maille cristalline a la même concentration en NaOH que l'eau extraréticulaire, on trouve que 127,6 g de NaOH sont en solution intraréticulaire et 126,4 g de NaOH combinés à la cellulose.

Ce résultat exprimé en molécules correspond, pour la maille cristalline de l'alcalicellulose au rapport : cellulose, 6,33; NaOH combinée, 3,6; NaOH en solution, 3,19; eau de solution, 34,9 ou, cellulose, 2; NaOH combinée, 1; NaOH en solution, 1; eau de solution, 11, c'est-à-dire à un rapport stœchiométrique simple.

Le rapport cellulose, 2; NaOH combinée, 1 pour l'alcalicellulose préparée avec la soude à 18 % a été trouvé par de nombreux auteurs et, dans le cas présent, il a été également vérifié, d'une part, par une variante de la méthode des restes de G. Champetier (2) et d'une autre par le dosage du soufre combiné, après sulfuration de l'alcalicellulose par le sulfure de carbone en vue de former le xanthate de cellulose; sulfuration au cours de laquelle une molécule de sulfure de carbone réagit avec chaque molécule de soude combinée.

Le volume des 756,6 g de la solution de soude intraréticulaire correspond à 637,4 ml sur un volume total de 1065 ml, c'est-à-dire que la cellulose et la soude combinée ne disposent que de 427,6 ml alors que la cellulose naturelle avant trempage dans la soude occupait un volume de 637 ml. Ces deux résultats ne sont pas en contradiction. En effet, on sait que le gonflement intraréticulaire de la cellulose peut être nul malgré la formation de combinaisons chimiques, si les molécules combinées sont de dimensions suffisamment petites vis-à-vis de l'écartement latéral des chaînes cellulosiques comme, par exemple, dans le cas des hydrates de cellulose. Ces résultats semblent donc simplement indiquer que, dans la cellulose naturelle, les motifs celloglucanes n'occupent en réalité que les 2/3 du volume de la maille cristalline.

(*) Séance du 20 mars 1961.

(1) O. ELLEFESEN, J. GJÖNNES et N. NORMAN, *Acta Chemica Scandinavica*, 13, 1959, p. 853.

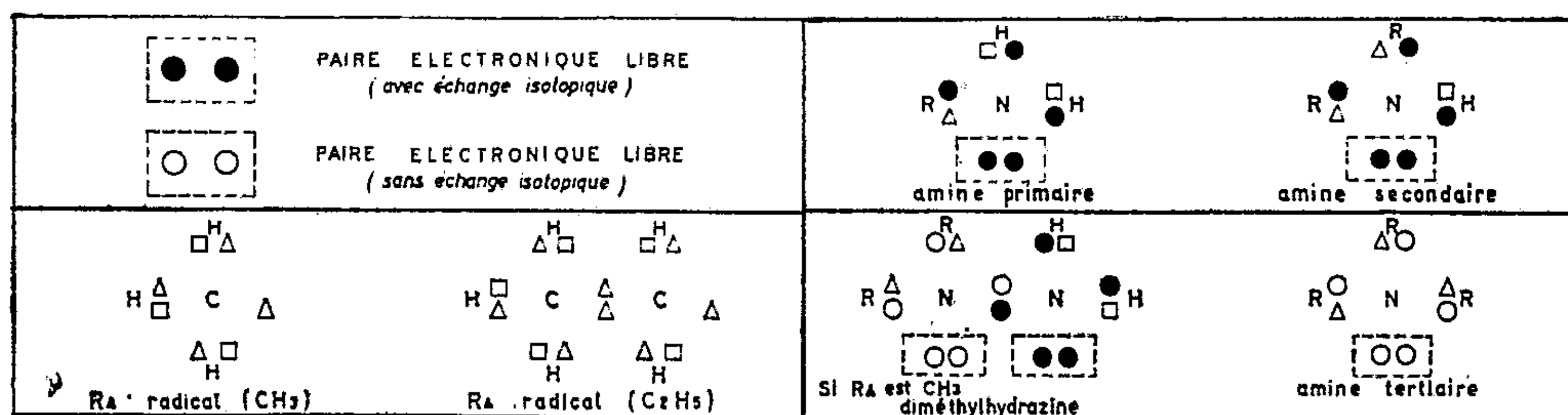
(2) G. CHAMPETIER, *Ann. Chim.*, 20, 1933, p. 5; G. CHAMPETIER et J. NÉEL, *Bull. Soc. Chim.*, 1949, p. 930.

(*Institut Norvégien de Recherches papetières, Vinderen-Oslo.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur l'émission du radical* ND *dans les flammes atomiques de quelques composés préalablement mélangés à* D_2O. Note (*) de MM. **Guy Pannetier**, **Hehri Guenebaut**, **Louis Marsigny** et **Pascal Deschamps**, présentée par M. Georges Champetier.

Des flammes entretenues par l'oxygène ou l'azote atomiques ont été réalisées à partir de mélanges de D_2O avec différentes amines aliphatiques, l'acétonitrile ou la diméthylhydrazine. Une seule émission mettant en jeu le deutérium est observée : celle de ND. Elle permet de mettre en évidence l'existence d'échanges isotopiques conformes à la théorie de Brodsky et d'attribuer différentes origines aux processus de formation du radical NH dans les flammes entretenues par l'oxygène et l'azote atomiques.

Des recherches antérieures ([1]), ([2]) nous avaient conduits récemment à la mise en évidence et à l'analyse spectroscopique des flammes de différents composés (amines aliphatiques —acétonitrile — diméthylhydrazine) entretenues par des atomes libres d'azote ou d'oxygène. Nous avons mis à profit l'existence de telles réactions pour caractériser les échanges isotopiques susceptibles d'intervenir entre les composés utilisés et l'eau lourde, aussi bien en phase liquide qu'en phase vapeur. Par son rôle de traceur au sein de la réaction, le deutérium était en outre susceptible de nous apporter d'intéressantes indications quant aux processus de formation des radicaux NH, CH ou OH, dont la participation aux mécanismes réactionnels avait précédemment été mise en évidence ([1]).



Les conditions expérimentales liées à ces nouvelles recherches ont déjà été précisées ([1]), ([2]); rappelons brièvement que les réactions sont réalisées à faible pression, en régime dynamique rapide, l'azote ou l'oxygène activés résultant de l'action d'une décharge électrique haute tension sur les gaz moléculaires correspondants.

Les composés utilisés sont des produits commerciaux purs et anhydres; leur mélange avec D_2O est réalisé soit avant leur introduction dans la chambre à réaction, en phase liquide (cas *a*) ou en phase vapeur (cas *b*), soit au sein même de la zone réactionnelle (cas *c*).

Observations spectroscopiques. — Elles ont été effectuées à l'aide d'un spectrographe « Hilger Médium Quartz ».

Parmi les émissions ND, CD, OD mettant en jeu le deutérium et susceptibles par suite d'être observées [1], [2], seules celles du système triplet de ND vers 3 360 Å, sont dans certains cas mises en évidence; leur intensité est d'ailleurs toujours relativement faible par rapport aux émissions correspondantes de NH.

Ces émissions de ND ne sont jamais observées lorsque le mélange composé + D_2O est réalisé en phase vapeur au sein même de la zone réactionnelle (cas *c*) ou lorsque les flammes sont entretenues par l'azote actif.

Elles sont par contre toujours présentes dans le rayonnement des flammes entretenues par l'oxygène atomique, à deux exceptions près; celles où le composé utilisé est une amine tertiaire ou l'acétonitrile; seul le radical NH est alors observé.

Échanges isotopiques. — *Mise en évidence.* — L'absence d'émission du radical ND, lorsque les mélanges composé + D_2O sont effectués au sein de la zone réactionnelle — et ceci, même dans le cas des flammes supportées par l'oxygène atomique où cette émission est généralement observée pour des mélanges réalisés en amont de la chambre à réaction — montre qu'il n'y a pas d'échanges isotopiques au cours de la réaction de flamme atomique.

Les émissions de ND, mises en évidence avec l'oxygène atomique, constituent donc bien la preuve spectroscopique que des échanges isotopiques sont intervenus en phase vapeur entre le composé et D_2O avant l'arrivée dans la chambre à réaction.

Il est vraisemblable que ces échanges — dont on ne peut affirmer ici qu'ils prennent également naissance en phase liquide puisqu'on passe toujours par l'intermédiaire d'une phase gazeuse avant la chambre à réaction — sont très rapides; lorsque les mélanges sont réalisés en phase vapeur, l'intensité de ND semble en effet pratiquement insensible à la longueur des canalisations d'arrivée à la chambre.

Accord expérimental avec la théorie de Brodsky. — L'absence, dans le cas des amines tertiaires et de l'acétonitrile, d'échanges isotopiques mis en évidence avec les amines primaires, secondaires et la diméthylhydrazine, confirme les prévisions théoriques de Brodsky [3]. Cet auteur prévoit la possibilité d'échanges isotopiques lorsque les atomes d'hydrogène susceptibles de leur donner naissance sont fixés sur un atome présentant une paire électronique libre. Dans les amines tertiaires ou l'acétonitrile, les seuls atomes d'hydrogène de la molécule sont fixés à un atome de carbone sans paire électronique libre; il est donc normal, si l'on se réfère à la théorie précédente, de ne pas observer d'échanges avec de telles substances. Par contre, pour les amines primaires, secondaires et la diméthylhydrazine, on peut constater sur la figure 1 que les atomes d'hydrogène fixés sur l'azote peuvent donner lieu à des échanges.

ORIGINES DES ÉMISSIONS DE NH. — L'absence des émissions du radical ND, dans les flammes d'azote actif réalisées avec des mélanges qui en permettent l'observation dans les flammes correspondantes d'oxygène atomique, montre que les processus réactionnels mis en jeu dans ces deux types de flammes, diffèrent quant à la formation du radical NH.

A l'appui des considérations précédentes sur l'origine des échanges isotopiques, il semblerait que dans le cas des flammes d'azote actif, les atomes d'hydrogène des radicaux NH formés, proviennent principalement des groupements hydrocarbonés auxquels ils seraient arrachés ([1]), ([5]).

Dans les flammes d'oxygène atomique il apparaît, par contre, possible d'attribuer plusieurs origines au radical NH. D'une part, par suite de l'émission du radical ND, sa formation par rupture des liaisons C—NH_2 ou C = NH. D'autre part, sa formation par réaction d'espèces radicalaires contenant de l'azote avec des atomes d'hydrogène arrachés aux radicaux hydrocarbonés ou avec des espèces radicalaires contenant de l'hydrogène; dans le cas des amines tertiaires et de l'acétonitrile, les NH observés proviennent en effet obligatoirement des H des groupements hydrocarbonés et il est probable que les émissions de NH — intenses par rapport à ND — mises en évidence avec les amines primaires, secondaires et la diméthylhydrazine ne résultent pas exclusivement d'une deutération incomplète de la molécule.

(*) Séance du 13 mars 1961.

([1]) G. PANNETIER, H. GUENEBAUT et L. MARSIGNY, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1670.
([2]) G. PANNETIER, P. GOUDMAND, H. GUENEBAUT et L. MARSIGNY, *J. Chim. Phys.*, 1960, p. 959.
([3]) BRODSKY, *Izvestiya Akad. Nank S. S. S. R.*, Division des Sciences chimiques, 1948.
([4]) C. F. CULLIS et D. J. WADDINGTON, *Trans. Faraday Soc.*, 53, 1957, p. 1317.
([5]) C. F. CULLIS et B. A. KHOKHAR, 7th *Symposium Inter. on Combustion*, p. 171.

(*Laboratoire de Chimie générale du Centre d'Orsay de la Faculté des Sciences de Paris, 12, rue Cuvier, Paris, 5e.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Relation entre le diagramme thermique du système* AgCl-KBr *et son étude radiocristallographique.* Note (*) de Mme **Ginette Watelle-Marion** et M. **Roger Boyer**, présentée par M. Louis Hackspill.

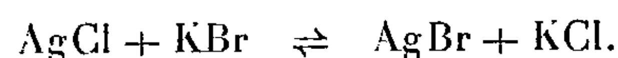
Nous avons indiqué dans une Note précédente (1), que l'étude radiocristallographique du système AgCl-KBr permettait de mettre en évidence la présence d'un équilibre se manifestant par la formation des solutions solides Ag (Cl, Br) et K (Cl, Br).

Nous allons tenter d'expliquer à l'aide du diagramme thermique la formation de telles solutions solides.

Le liquidus du diagramme AgCl-KBr fut déterminé par Palkin (2) (*fig.* 1.1) Doucet et Bizouard (3) (*fig.* I, 2). Nous avons obtenu le solidus par analyse thermique, à l'aide d'un couple Pt-Pt Rh et de creusets d'alumine frittée (*fig.* I, 3). Le tableau rend compte des valeurs trouvées.

Fractions molaires	KBr......	0,054	0,153	0,450	0,497	0,550	0,600
	AgCl.....	0,946	0,847	0,550	0,503	0,450	0,400
t solidus (°C)................		313,5	316	320	319,5	312	304
Fractions molaires	KBr......	0,648	0,650	0,744	0,841	0,857	0,893
	AgCl.....	0,352	0,350	0,256	0,159	0,143	0,107
t solidus (°C)................		295	295	287	281,5	279,5	278,5

Ce diagramme, ainsi tracé, ne permet pas toutefois d'établir une quelconque relation entre l'étude thermique et l'étude radiocristallographique, aussi avons-nous construit, à partir des résultats relevés dans la littérature scientifique, le diagramme tridimensionnel correspondant aux quatre sels présents dans l'équilibre



$$AgCl + KBr \rightleftharpoons AgBr + KCl.$$

Ce système comprend deux groupes de constituants formant des solutions solides en toutes proportions : KCl-KBr et Ag Cl-Ag Br et deux ne donnant lieu à aucune réaction, ni solution solide : AgCl-KCl et AgBr-KBr. Les résultats des travaux de Jemtchoujiny (4) Sandonini et Scarpa (5), Monkemeyer (6), Amadori et Pampanini (7) et ceux de Palkin (2) permettent de représenter le liquidus par deux surfaces raccordées suivant la ligne des points d'eutexie (*fig.* III). La projection de cette courbe des eutectiques sur la base carrée du diagramme dans l'espace, est représentée sur la figure II ainsi que la composition des solutions solides obtenues par fusion des différents mélanges AgCl + KBr.

Il nous semble maintenant possible de mettre en évidence la relation qui existe entre les résultats de l'analyse radiocristallographique et le diagramme tridimensionnel du système.

En effet, admettons comme hypothèse que chacun des points du solidus du diagramme plan AgCl-KBr se confond avec le point d'eutexie du dia-

gramme de solidification du mélange des deux solutions solides Ag (Cl, Br) et K (Cl, Br) dont les compositions sont obtenues aux rayons X pour le point correspondant du solidus. Ainsi la température de 320° C, corres-

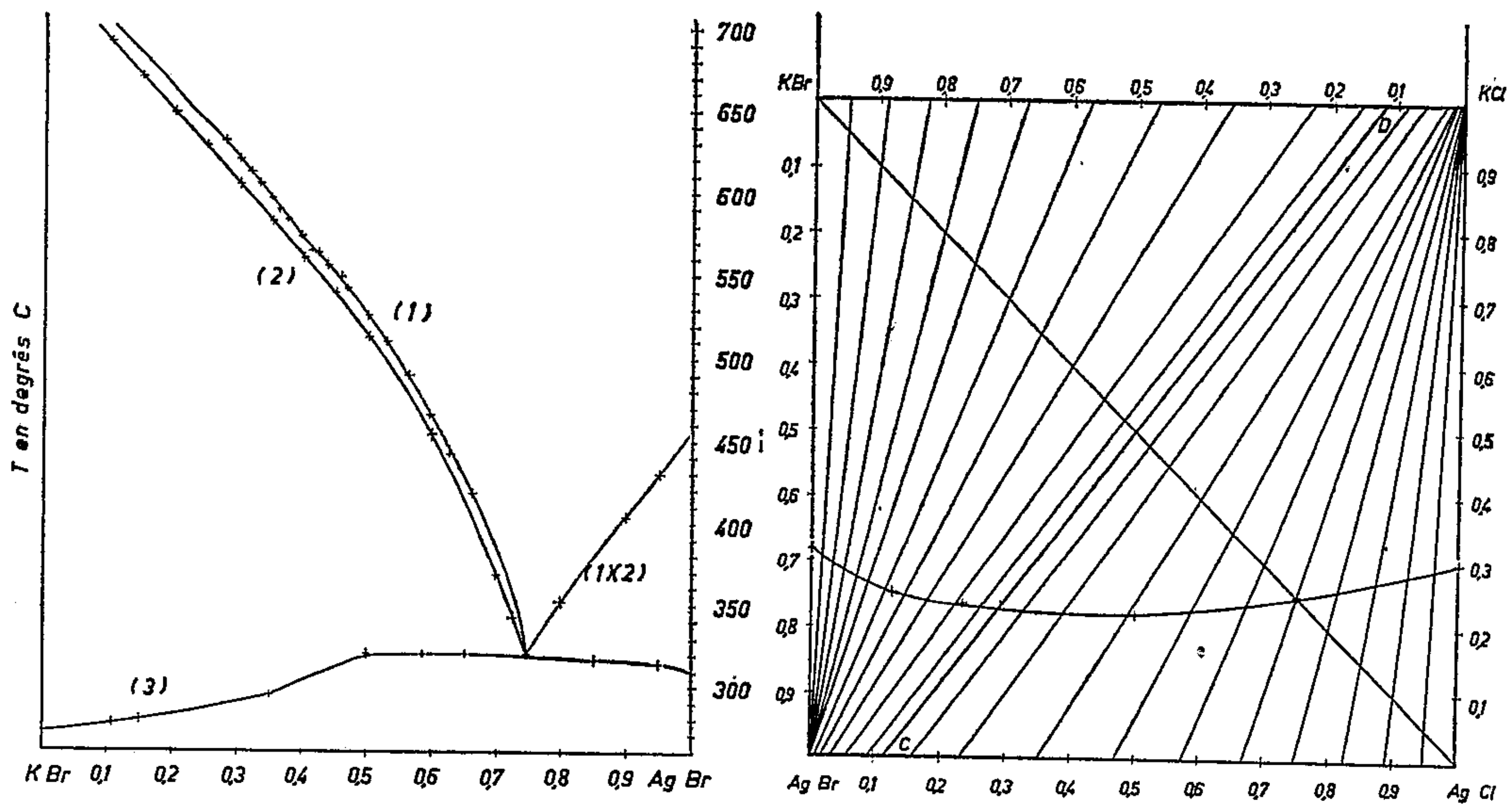


Fig. I. Fig. II.

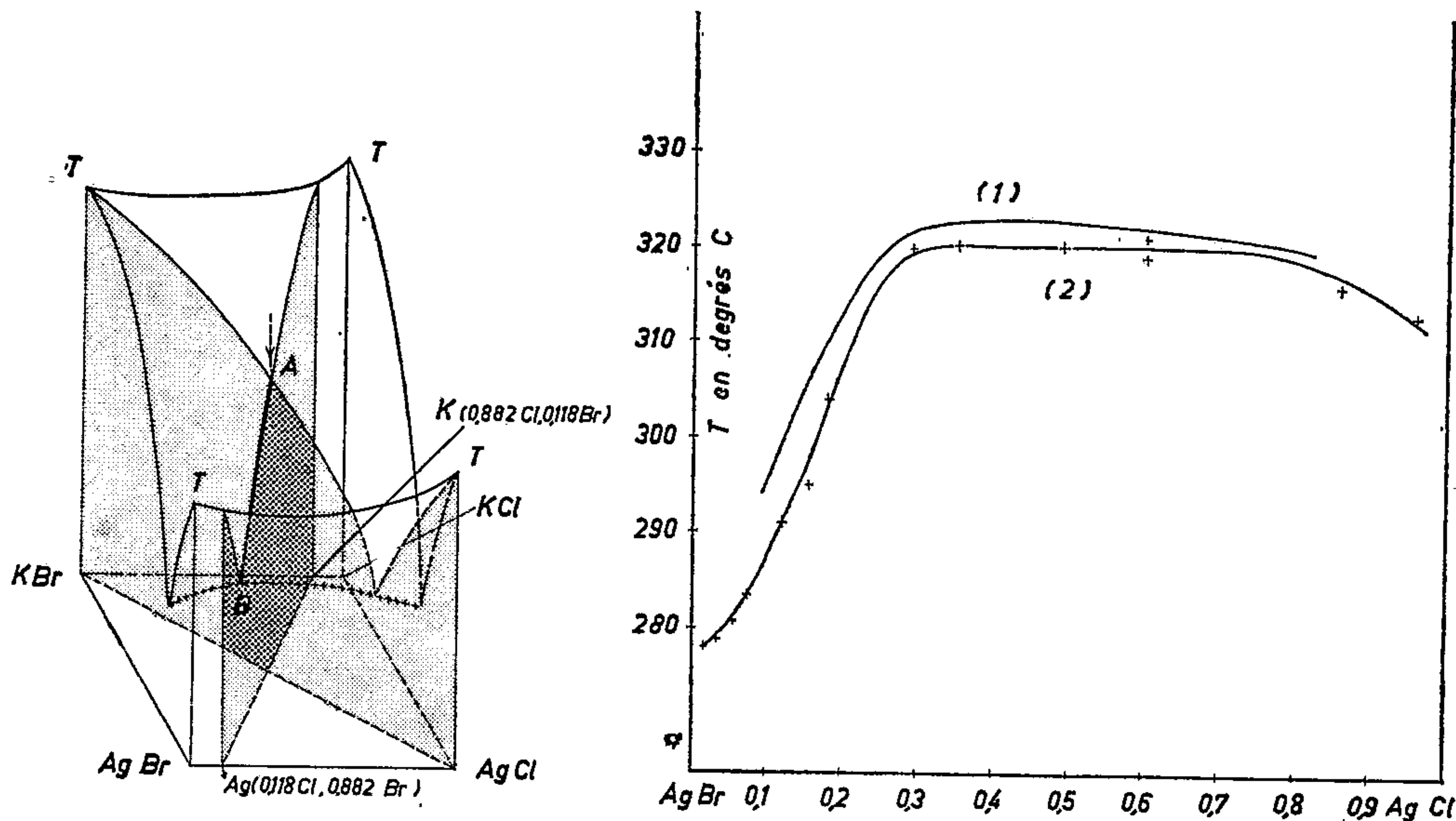


Fig. III. Fig. IV.

Fig. IV. — ++++++++ Ligne des eutectiques.

pondant au solidus du mélange AgCl + KBr de composition molaire 0,5, serait d'après notre hypothèse la température eutectique du mélange des deux solutions solides K (Cl 0,882, Br 0,118) et Ag (Br 0,882, Cl 0,118) (coupe CD, *fig.* II).

Nous allons vérifier cette hypothèse en projettant sur un même plan (plan du diagramme AgCl, AgBr par exemple) (*fig.* IV) d'une part la ligne

des points d'eutexie déterminée par Palkin (courbe 1), d'autre part le solidus que nous avons déterminé expérimentalement (courbe 2). La projection de cette deuxième courbe est faite en tenant compte de l'hypothèse précédente. On constate que les courbes 1 et 2 sont très voisines et ont même allure. Les écarts observés sont vraisemblablement imputables aux erreurs expérimentales.

En reprenant l'exemple ci-dessus concernant le mélange initial AgCl 0,5-KBr 0,5 on peut penser qu'à la température de solidification commençante, les premiers cristaux déposés ont une composition proche de K(0,882, Cl 0,118 Br); la solution s'enrichit alors en Ag(0,118 Cl, 0,882 Br) en suivant la courbe AB (*fig.* III) jusqu'au point d'eutexie B correspondant au dépôt en proportions définies des deux solutions solides considérées comme des constituants indépendants. Le tracé expérimental du solidus semble donc être la projection sur la coupe en diagonale AgCl-KBr du diagramme tridimensionnel, de la courbe d'intersection des deux surfaces du liquidus.

(*) Séance du 20 mars 1961.

(1) G. Watelle et M. Vaufrey, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 885.
(2) Palkin, *Acta Univ. Asiac Mediae*, séries IV : *Chem.* 4-3-17, 1930.
(3) Y. Doucet et M. Bizouard, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1444.
(4) C. F. Jemtchoujiny, P. X. O., 38, 1906, p. 1143.
(5) Sandonini et Scarpa, *Atti. R. Accad et Linc*, 20, 1911, p. 574.
(6) N. Monkemeyer, *Jahrb. Mineral.*, 22, n° 1, 1906.
(7) Amadori et Pampanini, *Atti. R. Accad et Linc* (5), 20, 1911, p. II.572.

(*Laboratoire de Chimie M. P. C., Faculté des Sciences, Dijon.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Diagramme d'équilibre du système* $KHCO_3$—NH_4HCO_3—H_2O. Note (*) de MM. **André Hatterer** et **André Birké**, présentée par M. Louis Hackspill.

Les isothermes de solubilité 20, 30, 40, 50, 60 et 70° C du système $KHCO_3$—NH_4HCO_3—H_2O ont été déduites des températures-limites de dissolution-cristallisation des sels dans des ensembles connus. Des mesures plus précises, effectuées à 20° C dans un appareil original avec la méthode des ensembles, font apparaître deux solutions-solides entre les bicarbonates d'ammonium et de potassium.

L'instabilité du bicarbonate d'ammonium rend difficiles les déterminations de sa solubilité dans l'eau ou les solutions d'autres sels. La méthode la plus simple, utilisée par Jänecke [1], consiste à repérer la température de dissolution ou de cristallisation du sel dans un ensemble donné, isolé en tube de verre capillaire scellé. Les isothermes de solubilité sont ensuite construites par inter- ou extrapolation graphique.

En utilisant des tubes de verre pyrex de 10 à 15 ml de capacité pour améliorer la précision des mesures sur des ensembles pesés, d'eau, de bicarbonate d'ammonium et de potassium, l'un de nous a déterminé les températures limites d'apparition ou de disparition de la phase solide.

Avec la température comme paramètre, et la relation

$$(NH_4HCO_3) + (KHCO_3) + (H_2O) = 100$$

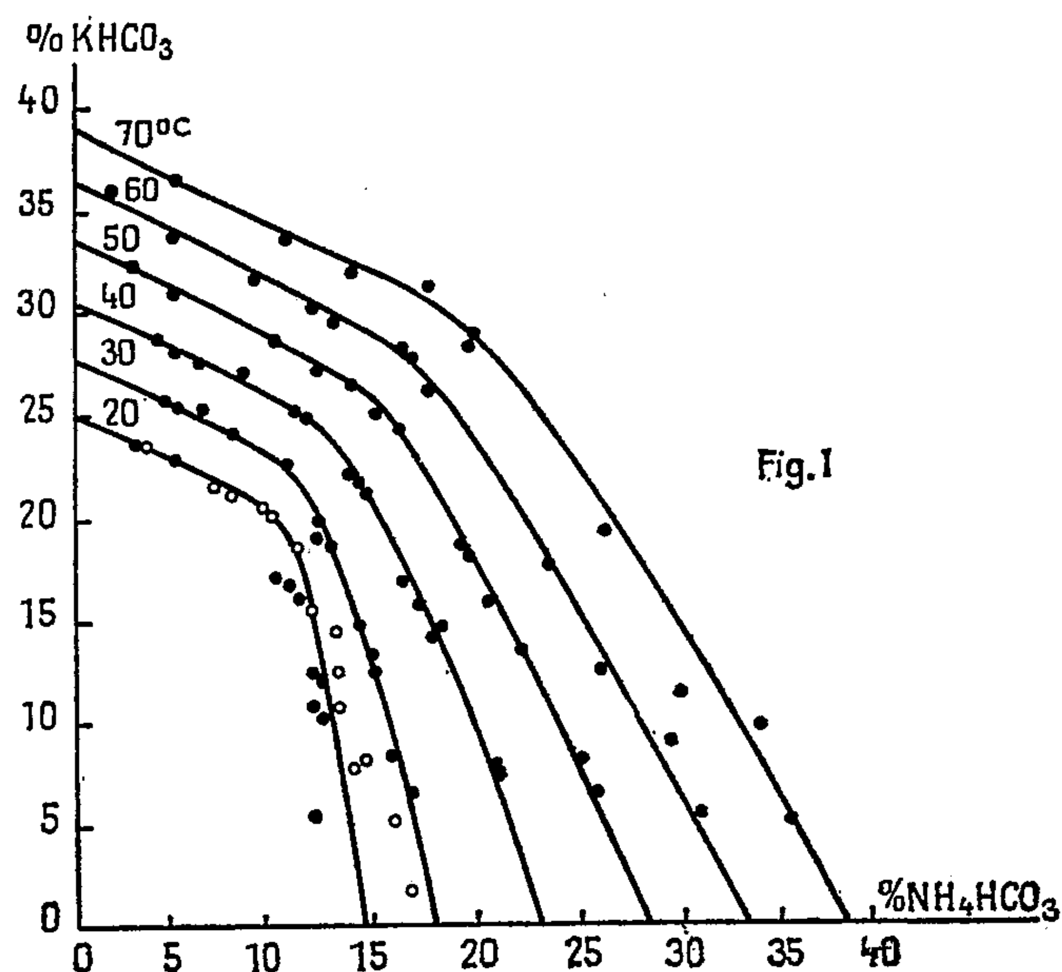
entre les titres pondéraux des trois constituants indépendants, les états d'équilibre sont représentés dans un diagramme triangulaire.

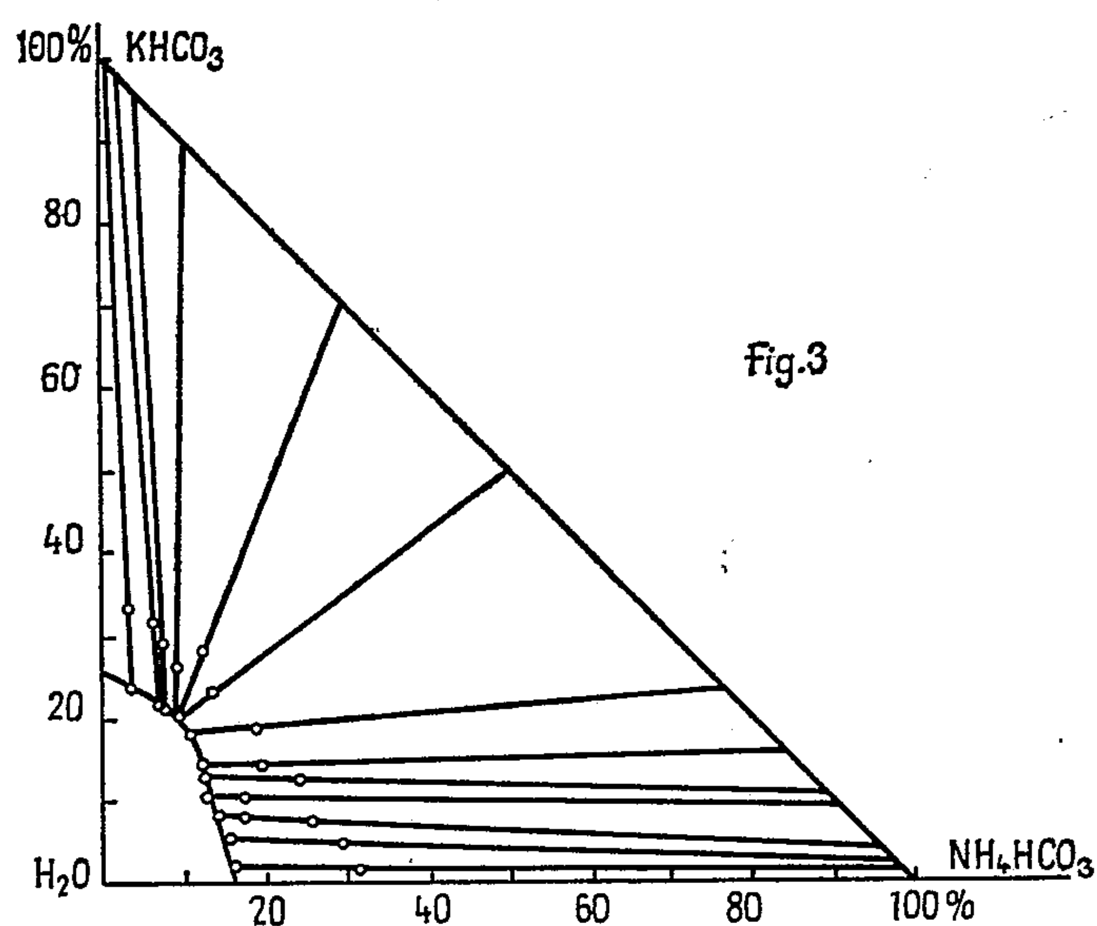
Les compositions des solutions saturées à des températures définies 20, 30, 40, 50, 60 et 70° C, obtenues par construction graphique, permettent de tracer les courbes isothermes de solubilité correspondantes (*fig.* 1).

Pour préciser l'allure des branches des courbes d'équilibre et établir la nature des phases solides dans les mélanges hétérogènes, nous avons effectué des mesures directes de solubilité à 20° C avec la méthode des ensembles. Les manipulations nécessaires sont effectuées dans un appareillage original, représenté figure 2 et mis au point en collaboration avec M. Hérold.

Les deux réservoirs A et B en verre pyrex sont maintenus à la température de 20° C dans un bain-marie thermostatique. Le réservoir supérieur A contient « l'ensemble » eau, bicarbonates alcalins en quantités pesées connues, isolé par une couche d'huile de paraffine de la phase gazeuse constituée de gaz carbonique sous une pression de 3 kg/cm². L'agitation indispensable est assurée par deux tiges de fer enrobées de verre, entraînées par deux aimants tournant à l'extérieur. L'équilibre est atteint après une soixantaine d'heures; la solution est alors filtrée dans le réservoir inférieur B,

puis prélevée et diluée, toujours sous pression, dans un récipient auxiliaire taré rempli d'eau glacée. En l'absence de quantités décelables de carbamate, les dosages d'ammoniac, de potassium et de gaz carbonique permettent d'établir la composition de la solution de poids connu. Les résultats obtenus sont représentés graphiquement sur les figures 1 et 3.





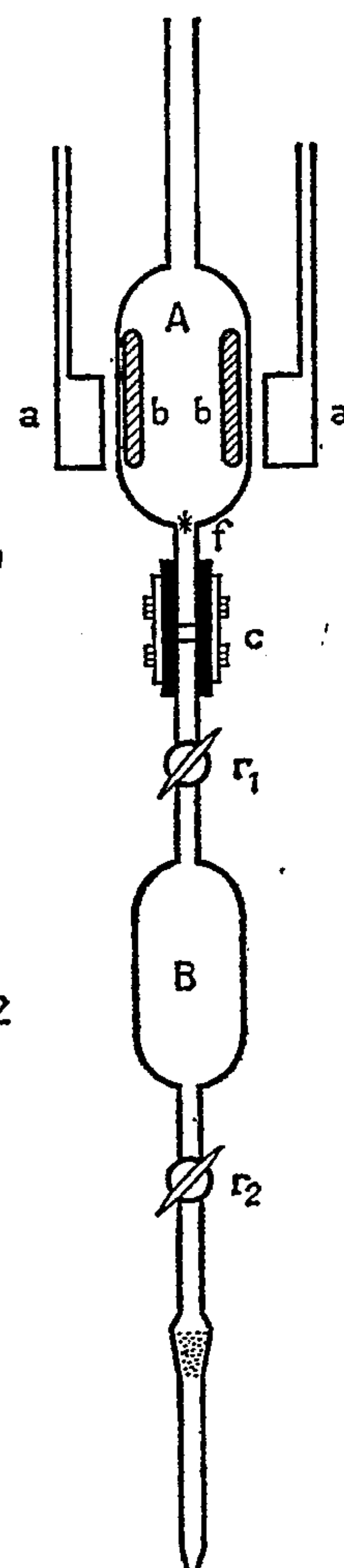


Fig. 1.
● Méthode polytherme;
○ Méthode isotherme.

Fig. 2.
a, aimants; *b*, barreaux en fer doux enrobés de verre; *f*, filtre en laine de verre; *c*, raccord souple démontable; r_1, r_2, robinets.

Fig. 3. — Méthode isotherme à 20 °C.

Les solubilités à 20°C déterminées par deux méthodes différentes sont en excellent accord pour les ensembles riches en cation potassium, mais la concordance est moins bonne lorsque la concentration relative en ammoniac augmente. Les précautions prises conduisent pour le bicarbonate d'ammonium pur à des valeurs systématiquement inférieures à celles indiquées par Jänecke (*fig.* 1).

La courbe de solubilité isotherme 20° C présente deux branches distinctes : les coordonnées du point d'intersection, 9,40 et 20,3 % sont également inférieures à celles qu'on peut calculer d'après les données de Schütze et ses collaborateurs (2) soit 10,40 et 20,53 %. En outre, les droites joignant les points figuratifs des ensembles et des solutions saturées sont nettement divergentes dans l'ensemble du diagramme (*fig.* 3). Les deux bicarbonates étudiés forment donc deux solutions-solides limitées, à la température choisie. Ce résultat s'accorde avec ce qu'on sait des formes cristallines des deux sels et des dimensions des deux cations. Selon Dhar (3), Nitta (4) et Herpin (5), le bicarbonate de potassium monoclinique, groupe spatial C^5_{2h}-P $2_1/a$ contient quatre molécules par maille élémentaire.

D'après Mooney (6), le bicarbonate d'ammonium orthorhombique appartient à un groupe différent Pccn (V^{10}_h) avec huit molécules par maille élémentaire. Mais les rayons ioniques respectifs du potassium et de l'ammonium, respectivement 1,33 et 1,43 Å selon Goldschmidt (7), ne diffèrent que de 7,5 %, valeur très inférieure à la limite de 15 % indiquée par cet auteur pour les solutions-solides. Les deux bicarbonates alcalins peuvent alors donner par substitution cationique, deux solutions-solides limitées ou, avec une lacune de miscibilité, s'associer en cristaux mixtes.

Les recherches sont poursuivies à 0° C ainsi qu'à 40 et 60° C dans un appareil autoclave métallique permettant de recueillir les phases solides en vue de leur étude physique.

(*) Séance du 6 mars 1961.

(1) E. Jänecke, *Z. Elektrochem.*, 35, 1929, p. 332.

(2) H. Schutze, T. Pieckowiez et W. Pustelnick, *Helv. Chim. Acta*, 26, 1943, p. 237.

(3) J. Dhar, *Current Sc.*, 4, 1936, p. 867.

(4) I. Nitta, U. Tomiie et C. Hoe Koe, *Acta crystallogr.*, 7, 1954, p. 140; *Chem. Abstr.*, 48, p. 4920.

(5) P. Herpin, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2205.

(6) R. C. L. Mooney, *Phys. Rev.*, 39, 1932, p. 861.

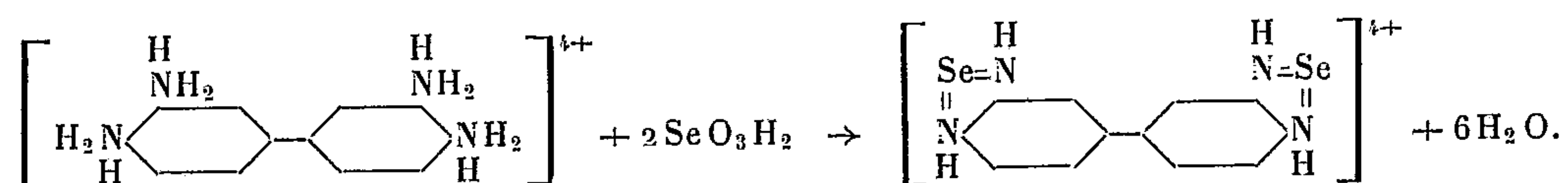
(7) V. M. Goldschmidt, *Trans. Faraday Soc.*, 25, 1929, p. 282.

(*Laboratoire de Chimie minérale appliquée de l'École Supérieure de Chimie de Mulhouse*).

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Microdosage du sélénium par polarographie du diphényldipiazsélénole.* Note de M. **Claude Le Peintre**, présentée par M. Louis Hackspill.

La synthèse du diphényldipiazsélénole par réaction du sélénium IV et de la 3.3′-diaminobenzidine est quantitative aux faibles concentrations. En solution aqueuse acide ou alcaline le dérivé sélénié donne deux vagues polarographiques. Dans ces mêmes milieux le courant de diffusion de chacune des vagues est proportionnel à la concentration du diphényldipiazsélénole dans le domaine de solubilité de celui-ci.

J. Pien, J. Baisse et R. Martin [1] créèrent en 1937 un nouveau réactif des dicétones α : la 3.3′-diaminobenzidine, J. Hoste [2] l'utilisa ensuite comme réactif du vanadium V et du sélénium IV, puis J. Hoste et J. Gillis [3] donnèrent une méthode de dosage spectrophotométrique de trace de sélénium IV par la 3.3′-diaminobenzidine. K. L. Cheng [4] reprenant ces travaux fit une étude détaillée de la réaction et établit un dosage spectrophotométrique par extraction dans le benzène ou le toluène du diphényldipiazsélénole. La 3.3′-diaminobenzidine comme les autres orthodiamines donne en milieu acide un piazsélénole suivant la réaction



Nous avons vérifié que la réaction est complète aux faibles concentrations. Le chlorhydrate de diphényldipiazsélénole préparé à l'état pur a été dissous dans de l'acide formique anhydre. Par spectrophotométrie nous avons obtenu dans ce milieu une bande d'absorption à 355 mμ et établi la courbe d'étalonnage. Une quantité connue de sélénium après combinaison avec la 3.3′-diaminobenzidine, a été extraite par le benzène, séparée de celui-ci par distillation, reprise par l'acide formique et dosée par colorimétrie. Nous avons retrouvé quantitativement le sélénium initial.

L'examen de la formule du diphényldipiazsélénole nous a suggéré son étude polarographique.

Polarographie en milieu acide. — Suivant les données de K. L. Cheng nous avons fait réagir la 3.3′-diaminobenzidine et le sélénium IV en solution aqueuse à pH 2,5. A cause d'un meilleur dessin des vagues polarographiques nous avons remplacé l'acide formique par l'acide perchlorique. Une étude cinétique au polarographe nous a montré que la réaction totale se fait en 1 h au lieu de 30 mn en milieu formique. La solution polarographiée comprenait :

2,5 mg par litre de sélénium IV;

200 mg par litre de chlorhydrate de 3.3′-diaminobenzidine;

11,75 g par litre de NH_4ClO_4 (solution N/10);

la quantité nécessaire de $HClO_4$ pour amener le pH à 2,5.

Une solution identique mais sans sélénium également polarographiée a donné un blanc satisfaisant. Dans ces conditions nous avons deux vagues proportionnelles à la concentration du diphényldipiazsélénole et dont les potentiels de demi-vagues mesurés par rapport à l'électrode à calomel saturé à 20° C sont respectivement —0,17 et —0,63 à ± 0,01 V près, les hauteurs de la première et de la deuxième vague étant dans le rapport de 2 à 1.

Polarographie en milieu alcalin. — Nous avons fait réagir le sélénium IV et la 3.3'-diaminobenzidine en milieu chlorhydrique à pH 2,5 pendant 1 h (temps déterminé par une étude cinétique au polarographe), le pH a été ensuite ajusté à 9,3 par l'ammoniaque. La solution polarographiée comprenait alors :

2,5 mg par litre de sélénium IV;

200 mg par litre de chlorhydrate de 3.3'-diaminobenzidine;

5,3 g par litre de NH_4Cl (solution N/10);

10 ml par litre d'une solution éthylène diamine tétracétate de sodium (EDTA) M/10;

la quantité nécessaire d'ammoniaque pour ajuster le pH à 9,3.

Dans ces conditions nous avons obtenu deux vagues proportionnelles à la concentration du diphényldipiazsélénole et dont les potentiels de demi-vagues mesurés par rapport à l'électrode à calomel saturé à 20° C sont : —0,69 et —0,88 à ± 0,01 V près. Les hauteurs des vagues pour une concentration donnée sont constantes dans un grand domaine de pH (7 à 9,5). Le tableau ci-dessous donne les potentiels de demi-vagues mesurés comme précédemment pour un certain nombre de pH :

pH.....	7,0.	7,6.	8,0.	8,6.	9,0.	9,5.
1re vague.......	—0,59	—0,63	—0,64	—0,67	—0,68	—0,70
2e »	—0,80	—0,83	—0,84	—0,86	—0,87	—0,89

Le milieu alcalin présente l'avantage grâce à l'utilisation de l'EDTA d'éliminer l'interférence éventuelle de certains cations.

La faible solubilité du piazsélénole (3,5 à 4,0 mg par litre exprimé en sélénium) en milieu acide ou alcalin ne nous a pas permis de poursuivre l'étude de la proportionnalité au-delà de 2,5 mg par litre de sélénium.

Pratique du microdosage du sélénium. — Si la quantité de sélénium IV dans la solution à analyser est suffisante (0,5 à 2,5 mg par litre celle-ci peut être polarographiée directement de préférence en milieu alcalin, il sera nécessaire dans ce cas d'opérer de la façon suivante : prendre deux fractions identiques de la solution, dans l'une ajouter une quantité connue de sélénium, faire réagir chacune des fractions et polarographier. La différence des hauteurs de vagues permettra de déterminer la concentration inconnue. Il est également possible de faire une extraction suivant la technique de K. L. Cheng :

après séparation du benzène par distillation le diphényldipiazsélénole est dissous en milieu acide et polarographié dans les mêmes conditions que précédemment, ceci permet d'utiliser les courbes d'étalonnage. L'extraction benzénique permet d'une part d'augmenter la sensibilité du dosage polarographique du sélénium et d'éliminer, d'autre part, les substances susceptibles de donner des vagues interférentes. Enfin la polarographie constitue un contrôle intéressant de la méthode spectrophotométrique de K. L. Cheng.

Nous avons vérifié que d'autres orthodiamines réagissent avec le sélénium IV pour donner des piazsélénoles qui sont également polarographiables.

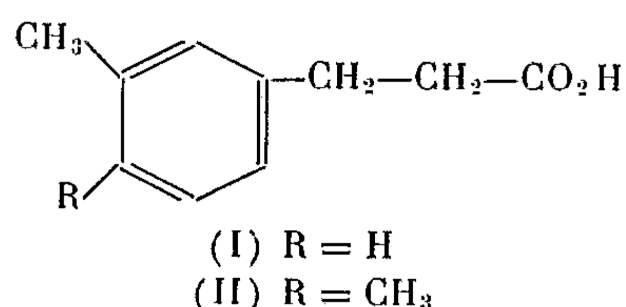
(1) J. Pien, J. Baisse et R. Martin, *Le lait*, 17, 1937, p. 673-698.
(2) J. Hoste, *Anal. chim. Acta*, 2, 1948, p. 402-408.
(3) J. Hoste et J. Gillis, *Anal. chim. Acta*, 12, 1955, p. 158-161.
(4) K. L. Cheng, *Anal. Chem.*, 28, 1956, p. 1738-1742.

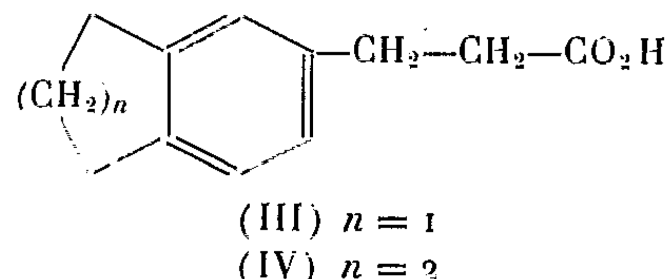
(*Service Contrôle des Eaux*, 26, *Boulevard Jourdan, Paris* 14e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Acylation intramoléculaire d'acides phénylpropioniques-3 et -3.4 substitués.* Note (*) de MM. **Robert Granger**, **Henri Orzalesi** et **Alain Muratelle**, présentée par M. Marcel Delépine.

La cyclisation des acides méthyl-3′ phényl, diméthyl-3′.4′ phényl, (indanyl-5′)-3 et (tétralyl-6′)-3 propioniques permet de comparer la réactivité des sommets α et β homologues. L'attaque, qui a lieu indifféremment en α et β pour l'acide (méthyl-3′ phényl)-3 propionique est prépondérante en β pour les dérivés de l'o-xylène et de l'indane, et, au contraire, favorisée en α pour l'acide issu de la tétraline.

La cyclisation des acides phényl-3 propioniques (I), (II), (III) ou (IV) peut s'effectuer sur les deux sommets du noyau benzénique voisins de l'insertion de la chaîne propionique.





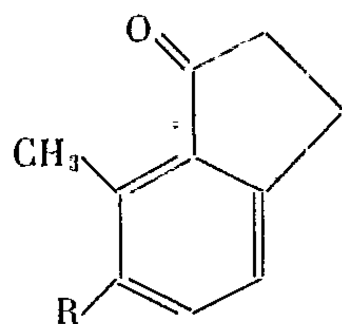
La détermination des taux de chacune des indanones isomères, apparaissant dans des conditions expérimentales *rigoureusement identiques*, renseigne donc sur la réactivité de ces sommets.

Des recherches, dans ce sens, ont déjà été effectuées, mais il apparaît que les déterminations sont souvent imprécises, et que les interprétations sont erronées, voire contradictoires.

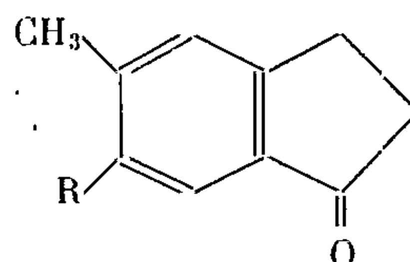
Acides phénylpropioniques substitués. — L'acide (méthyl-3′ phényl)-3 propionique (I) F 43° [1] a été obtenu par synthèse malonique. L'acide (diméthyl-3′.4′ phényl)-3 propionique (II) F 83° a été synthétisé, soit par réaction de Willgerodt-Kindler, soit par voie malonique. Les acides (indanyl-5′)-3 propionique (III) F 86° et (tétralyl-6′)-3 propionique (IV) F 82°,5 ont été préparés par une réaction de Willgerodt suivant les techniques données par Arnold et Barnes [2], [3]. Ces acides conduisent à leurs chlorures (I) $É_{14}$ 120-122°, (II) $É_{14}$ 142-144°, (III) $É_{14}$ 160-162°, (IV) $É_{14}$ 176-178°.

Cyclisation. — Ces chlorures d'acides ont été cyclisés, dans les mêmes conditions, en milieu sulfure de carbone, en employant 1,5 mol de $AlCl_3$ pour une molécule de chlorure d'acide. Ils donnent des mélanges d'indanones (I *a* et I *b*) solides : $É_3$ 112-114°, Rdt 84 %; (II *a* et II *b*) solides :

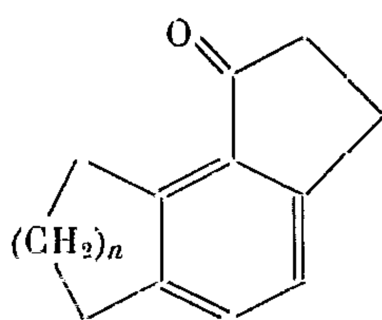
$É_{0,6}$ 125-127°, Rdt 88 %; (III *a* et III *b*) solides : $É_{0,4}$ 143-145°, Rdt 86 %; (IV *a* et IV *b*) liquides : $É_{0,8}$ 151-154°; Rdt 82 %.



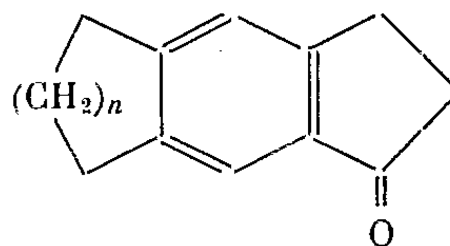
(I *a*) R = H
(II *a*) R = CH_3



(I *b*) R = H
(II *b*) R = CH_3



(III *a*) $n = 1$
(IV *a*) $n = 2$



(III *b*) $n = 1$
(IV *b*) $n = 2$

Isolement et identification des indanones. — Les indanones isomères dérivées des divers hydrocarbures, ont été séparées par chromatographie sur colonne d'alumine (1 g de cétone de cyclisation pour 40 g d'alumine, éther de pétrole 50-70°). A partir de l'acide (méthyl-3′ phényl)-3 propionique, on sépare la méthyl-7 indanone-1 F 54° (I *a*) et la méthyl-5 indanone-1 F 70° (I *b*). L'acide (diméthyl-3′.4′phényl)-3 propionique conduit à la diméthyl-6.7 indanone-1 F 45°,5 (II *a*) et à la diméthyl-5.6 indanone-1 F 89-90° (II *b*). L'acide (indanyl-5′)-3 propionique donne, par cyclisation, la cyclopenténo-6.7 indanone-1 F 85-86° (III *a*) et la cyclopenténo-5.6 indanone-1 F 82° (III *b*). L'acide (tétralyl-6′)-3 propionique conduit à la cyclohexéno-6.7 indanone-1 F 53° (IV *a*) et à la cyclohexéno-5.6 indanone-1 F 56° (IV *b*).

La structure de ces indanones a été déduite de leurs spectres d'absorption ultraviolets. Toutes les indanones-1, disubstituées en 5.6 présentent en milieu alcool éthylique pour la bande de conjugaison, un maximum d'absorption se situant entre 255 et 258 mμ, alors que pour celles disubstituées en 6.7, ce maximum se situe entre 250 et 253 mμ. Dans le cas de la méthyl-5 indanone, le maximum est à 253 mμ et, pour la méthyl-7 indanone à 248 mμ.

Taux des indanones isomères. — Les taux en pour-cent de cétones, résultant de la fermeture en α et en β (*) sont rassemblés dans le tableau ci-après, qui rapporte également les résultats que nous avions obtenus antérieurement avec les acides aryl-3 phényl-3 propioniques correspondants.

Acides.		α.	β (*).
(Méthyl-3′ phényl)-3	propionique.............	50	50 ([a])
(Diméthyl-3′.4′ phényl)-3	»	35	65
(Indanyl-5′)-3	»	10	90 ([b])
(Tétralyl-6′)-3	»	75	25 ([c])
(Méthyl-3′ phényl)-3	phényl-3 propionique.....	50	50 ([8])
(Diméthyl-3′.4′ phényl)-3	» »	17	83 ([8])
(Indanyl-5′)-3	» »	20	80 ([9])
(Tétralyl-6′)-3	» »	90	10 ([10])

(*) α et β seront utilisés pour désigner les sommets homologues.
([a]) Von Braun, Manz et Reinsch : cyclisation en β ([4]).
([b]) Arnold et Rondestvedt : cyclisation en β ([5]).
([c]) Darzens et Lévy : cyclisation en β ([6]); Arnold et Rondestvedt : cyclisation en α ([7]).

L'examen de ces résultats montre :

1° Une intervention nulle ou toujours faible du radical phényle dans l'orientation de la cyclisation, l'acide et son dérivé phénylé se comportant de manière identique ou très voisine.

2° Le rôle de la substitution 3,4. Le noyau de l'indane oriente la réaction en β et se rapproche de celui de l'o-xylène, tandis que la tétraline se distingue toujours par une fermeture en α préférentielle.

3° La présence d'une seule substitution en 3 donne aux deux sommets α et β une réactivité identique qui se situe entre l'indane et l'o-xylène d'une part, et la tétraline d'autre part.

(*) Séance du 20 mars 1961.

([1]) W. V. Miller et Rohde, *Ber.*, 23, 1890, p. 1887.
([2]) R. T. Arnold et R. Barnes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 2393.
([3]) R. T. Arnold et R. Barnes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1944, p. 960.
([4]) J. von Braun, G. Manz et E. Reinsch, *Ann.*, 468, 1929, p. 277.
([5]) R. T. Arnold et E. Rondestvedt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 1265.
([6]) G. Darzens et A. Lévy, *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 730 et 902.
([7]) R. T. Arnold et E. Rondestvedt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 2176.
([8]) R. Granger, H. Orzalesi et A. Muratelle, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2337.
([9]) R. Granger et H. Orzalesi, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2782.
([10]) R. Granger et H. Orzalesi, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 779.

(*Laboratoire de Chimie organique, Faculté de Pharmacie, Montpellier.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Flavanaïdes des fleurs d'*Argemone Mexicona *Linn* (*Papavéracées*). Note (*) de MM. **Wasiur Rahman** et **Mohd. Ilyas**, présentée par M. Marcel Delépine.

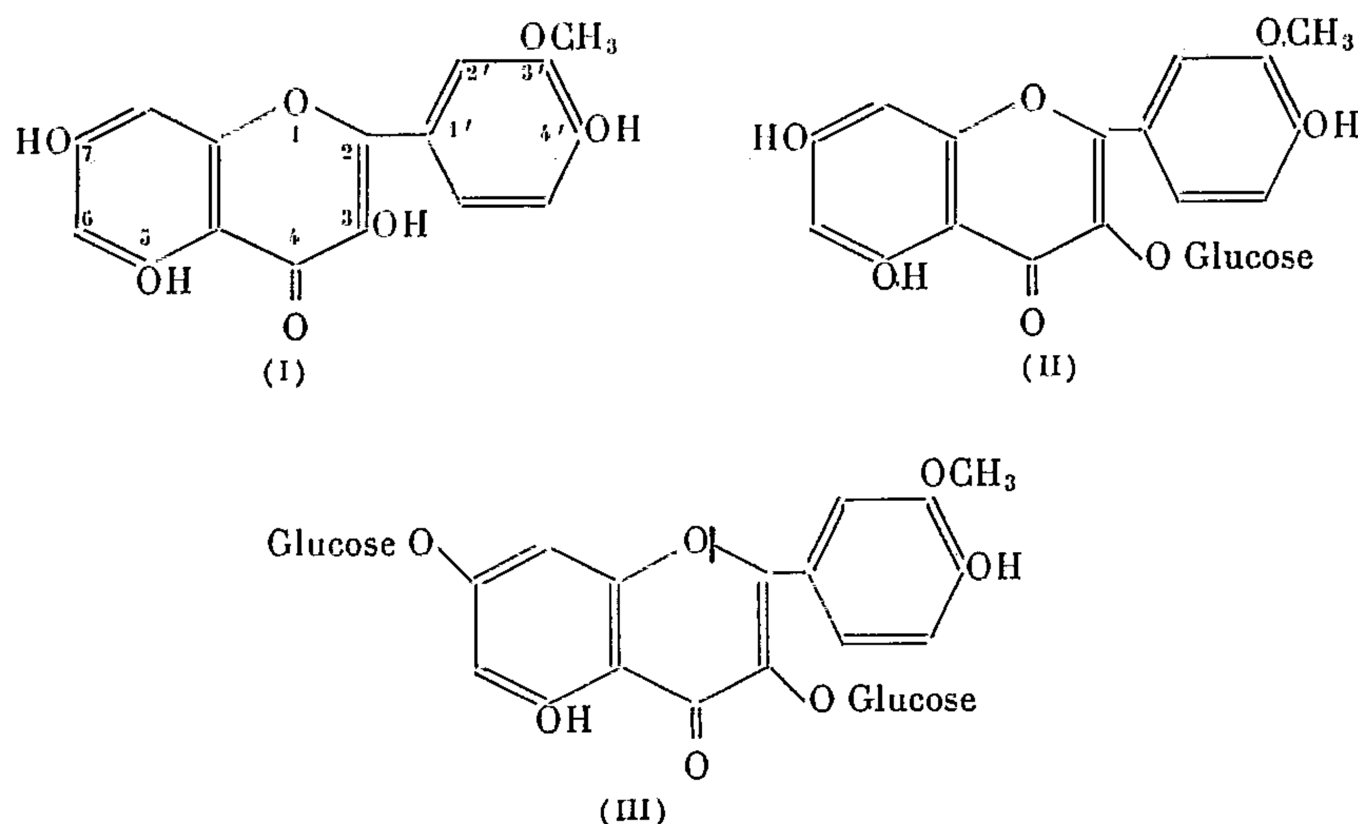
L'isorhamnétine (I) — ou méthoxy-3′, trihydroxy-4′.5.7, flavonol — et deux de ses glucosides ont été isolés, à l'état pur, l'extrait des fleurs d'*Argemone Mexicona*. On identifie ces glucosides nouveaux aux isorhamnétine glucoside-3 (II) et isorhamnétine diglucoside-3.7 (III).

Argemone Mexicona est une plante d'origine américaine; c'est la seule espèce du genre *Argemone* que l'on trouve en Inde ([1]) où elle pousse à l'état sauvage à travers le pays. La plante est utile thérapeutiquement. L'huile de moutarde mélangée avec l'huile d'argemone produit des symptômes d'hydropisie épidermique ([2]).

La littérature signale que la plante contient de la berbérine et de la protopine ([3]), et indique que l'étude des acides gras extraits des graines a été faite. A notre connaissance, les études chimiques des matières colorantes des fleurs n'ont pas encore été faites. Un essai préliminaire de l'extrait brut nous a indiqué que les fleurs sont riches en flavanaïdes, ce qui nous a encouragés à ce travail.

La purification de l'extrait par l'acétate de plomb, par chromatographie sur colonne de trisilicate de magnésium et par chromatographie sur papier filtre Whatman n° 3 donne deux aglycones F 165-167° et F 208-210°. L'homogénéité de chacun de ces composants a été établie par chromatographie sur papier Whatman n° 1.

L'aglycone F 304-306° a été identifiée à l'isorhamnétine (I) — ou méthoxy-3′, trihydroxy-4′.5.7, flavonol — par les réactions colorées et par le point de fusion mixte avec un échantillon authentique. Il donne



un acétate F 202-204° [litt. 202-203° ([1])] et un éther méthylique F 152° (litt. F 151-52°). La confirmation ultérieure de la valeur R_f 0,83 ([5]) a été obtenue par une cochromatographie avec un échantillon authentique. Avec la série des solvants : butanol-acide acétique-eau (40 : 10 : 50) les taches se révèlent à la lumière ultraviolette, à la vapeur d'ammoniaque et, en imprégnant avec du chlorure ferrique, de la *p*-nitroaniline et de la benzidine bisdiazotate. Les spectres dans l'ultraviolet ([6]) et dans l'infrarouge ([7]) concordent avec ceux de l'isorhamnétine.

L'hydrolyse des deux glucosides donne la même aglycone F 304-306° et le même sucre. L'aglycone a été caractérisée comme indiqué ci-dessus. On identifie le sucre au glucose par la valeur R_f, la cochromatographie et la formation d'osazone F 204-205°, point de fusion sans dépression par mélange avec la glucosazone.

La position de la liaison de la moitié du carbohydrate a été étudiée par méthylation suivie d'hydrolyse. L'éther méthylique partiel F 193° ([8]) obtenu dans le cas du glucoside F 165-167° a été caractérisé comme étant la tétraméthyl-3'.4'.5.7, quercétine.

Le dosage du sucre par la méthode de Somogyi ([9]) a montré la présence d'une mole de glucose pour une d'aglycone. Ce glucoside est donc l'isorhamnétine glucoside-3 (II). Le glucoside F 208-210° donne, par le même traitement, un produit F 292° ([10]) qui a été identifié à la dihydroxy-3.7, triméthyl-3'.4'.5, quercétine. Le dosage a montré la présence de deux moles de glucose pour une mole d'aglycone. Le glucoside F 208-210° est donc l'isorhamnétine diglucoside-3.7 (III).

Les détails expérimentaux de ce travail paraîtront très prochainement.

(*) Séance du 20 mars 1961.

([1]) *The Wealth of India*, C. S. I. R., 1, 1948, p. 116.
([2]) R. B. LAL, S. P. MUKHERJI, A. C. GUPTA' et S. R. CHATTERJI, *Indian J. med. Research*, 28, 1940, p. 163-196.
([3]) A. C. SANTOS et P. ADKILEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 1932, p. 2923.
([4]) G. E. INGLETT, *Nature*, 178, 1956, p. 1346.
([5]) E. WADA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 48, 1956, p. 4725-4726.
([6]) G. E. INGLETT, *J. org. Chem.*, 22, 1958, p. 189-192.
([7]) G. E. INGLETT, *J. org. Chem.*, 23, 1958, p. 93-94.
([8]) G. TAPPI et E. MENZIANI (Univ. Modena), *Gazz. chim. ital.*, 85, 1955, p. 694-702.
([9]) M. J. SOMOGYI, *Biol. Chem.*, 195, 1952, p. 19.
([10]) R. KHUN, I. LÖW et H. TRISCHMANN, *Ber.*, 77 B, 1944, p. 202-210.

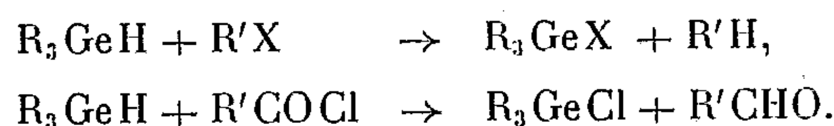
(*Laboratoire de Chimie, Université d'Aligarh, Aligarh, Inde.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactions d'échange hydrogène-halogène, avec les hydrures d'alcoylgermanium.* Note (*) de MM. **Michel Lesbre** et **Jacques Satgé**, présentée par M. Marcel Delépine.

La grande labilité de la liaison Ge—H dans les hydrures d'alcoylgermanium permet de réaliser différents types d'échange hydrogène-halogène avec respectivement des composés organiques halogénés, des halogénures minéraux et enfin des dihalogénures de dialcoylgermanium. Dans ces réactions le pouvoir réducteur des hydrures d'alcoylgermanium est mis particulièrement en évidence.

La grande réactivité des hydrures d'alcoylgermanium a été déjà amplement démontrée par la synthèse de nombreux germanes fonctionnellement substitués ([1]), ([2]).

A l'inverse des dérivés isologues du silicium qui ne sont clivés par les halogénures organiques et les chlorures d'acide qu'en présence de catalyseurs ($AlCl_3$) ([3]), ([4]) les hydrures d'alcoylgermanium réagissent sur ces mêmes composés avec une remarquable facilité en l'absence de tout catalyseur. Leur réactivité est comparable à celle des stannanes isologues, les liaisons Ge—H se transformant en liaison Ge—X. L'échange hydrogène-halogène se fait de façon exothermique et sensiblement quantitative.



$$R_3GeH + R'X \rightarrow R_3GeX + R'H,$$
$$R_3GeH + R'COCl \rightarrow R_3GeCl + R'CHO.$$

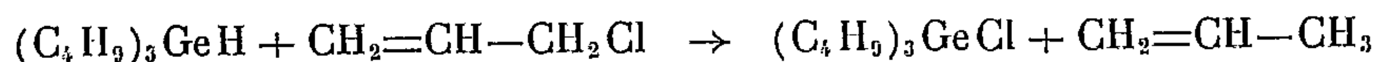
Les iodures et les bromures d'alcoyle réagissent quantitativement sur les trois types d'hydrures R_3GeH, R_2GeH_2, $RGeH_3$ ([5]).

Avec les chlorures, le rendement est légèrement inférieur : par exemple le chlorure de *n*-heptyle et $(C_4H_9)_3GeH$, après 4 h de reflux vers 170° conduisent à $(C_4H_9)_3GeCl$ avec un rendement de 80 %.

Dans ces réactions on peut noter la réactivité croissante de la liaison Ge—H quand on passe des mono aux di- et aux trihydrures d'alcoylgermanium.

A 175° l'iodobenzène est réduit en benzène par $(C_4H_9)_2GeH_2$ (Rdt 40 %).

Les halogénures d'allyle sont réduits en propène, même en présence de catalyseurs d'addition classiques (amiante platinée, acide chloroplatinique):



$$(C_4H_9)_3GeH + CH_2{=}CH{-}CH_2Cl \rightarrow (C_4H_9)_3GeCl + CH_2{=}CH{-}CH_3$$

alors que dans ces conditions les organosilanes donnent des réactions d'addition sur la double liaison ([6]).

Par contre, le cyanure d'allyle s'additionne à $(i\text{-}C_5H_{11})_3GeH$ en présence d'amiante platinée, le triisoamylgermyl-3 cyano-1 propane.

$(i\text{-}C_5H_{11})_3GeCH_2CH_2CH_2CN$ ($É_{0.6}$ 128°; n_D^{20} 1,465$_3$; d_4^{20} 0,939$_5$) est isolé avec un rendement de 50 %.

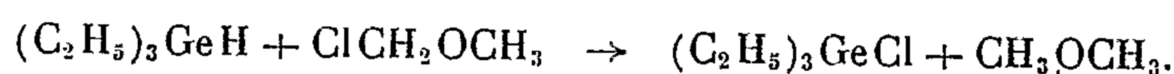
Sans catalyseur, le chlorure de benzoyle est réduit à 200° par $(C_4H_9)_3GeH$ et conduit au benzaldéhyde (Rdt 70 %).

L'acide trichloracétique est réduit à 120° par l'hexylgermane en acide acétique :



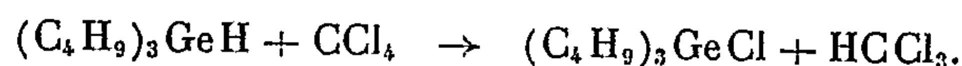
$$CCl_3COOH + C_6H_{13}GeH_3 \rightarrow C_6H_{13}GeCl_3 + CH_3COOH.$$

L'éther chlorométhylique est réduit quantitativement à reflux en oxyde de méthyle :



$$(C_2H_5)_3GeH + ClCH_2OCH_3 \rightarrow (C_2H_5)_3GeCl + CH_3OCH_3.$$

Chlorures minéraux. — En tube scellé à 200°, nous avons observé un échange quantitatif hydrogène-halogène entre $(C_4H_9)_3GeH$ et le tétrachlorure de carbone :



$$(C_4H_9)_3GeH + CCl_4 \rightarrow (C_4H_9)_3GeCl + HCCl_3.$$

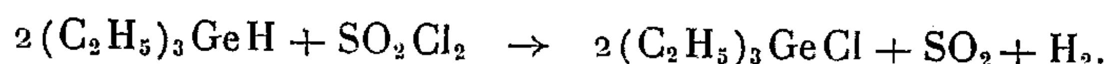
Le chlorure d'aluminium est réduit par $(C_4H_9)_3GeH$ vers 130° avec dégagement d'hydrogène et formation d'un dépôt noir d'aluminium métallique.

Le tétrachlorure de germanium est réduit par $(C_2H_5)_3GeH$ dès la température ordinaire. Nous observons la formation transitoire d'un précipité de chlorure germaneux ($GeCl_2$) progressivement réduit en élevant la température en germanium métallique qui se dépose sous forme de miroir sur les parois du ballon :



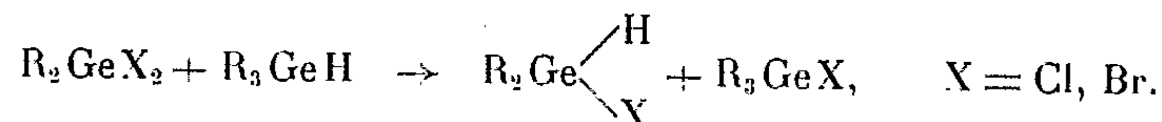
$$4(C_2H_5)_3GeH + GeCl_4 \rightarrow 4(C_2H_5)_3GeCl + Ge + 2H_2.$$

Le chlorure de sulfuryle réagit vigoureusement sur $(C_2H_5)_3GeH$ dès la température ordinaire, l'halogénation est quantitative :



$$2(C_2H_5)_3GeH + SO_2Cl_2 \rightarrow 2(C_2H_5)_3GeCl + SO_2 + H_2.$$

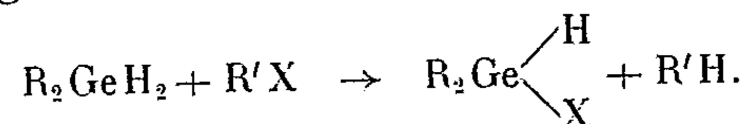
Action sur les di-halogénures de dialcoylgermanium R_2GeX_2. — Un autre type d'échange hydrogène-halogène a été réalisé à partir des di-halogénures de dialcoylgermanium et des monohydrures de trialcoylgermanium :



$$R_2GeX_2 + R_3GeH \rightarrow R_2Ge\begin{matrix}\diagup H\\ \diagdown X\end{matrix} + R_3GeX, \qquad X = Cl, Br.$$

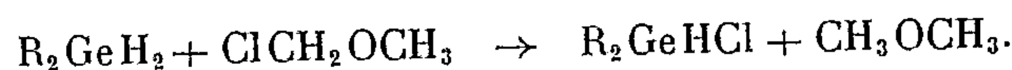
La réaction d'échange est exothermique en présence de catalyseur (chlorure ou bromure d'aluminium respectivement) et quasi quantitative après 2 h de reflux. Les halogénohydrures formés ont été identifiés par spectroscopie infrarouge, la bande d'absorption Ge—H se situant à 2 061 cm^{-1} dans R_2GeHCl, 2 053 cm^{-1} dans R_2GeHBr, 2 044 cm^{-1} dans R_2GeHI [7].

Néanmoins il est plus commode d'isoler ces dérivés par clivage partiel d'un dialcoylgermane R_2GeH_2 au moyen d'un défaut d'halogénure organique suivant la réaction générale



$$R_2GeH_2 + R'X \rightarrow R_2Ge\begin{cases}H\\X\end{cases} + R'H.$$

Les chlorohydrures sont facilement préparés par action de l'éther chlorométhylique sur R_2GeH_2 (Rdt 80 %)



$$R_2GeH_2 + ClCH_2OCH_3 \rightarrow R_2GeHCl + CH_3OCH_3.$$

Anderson a récemment préparé les halogénohydrures de la série butylée en utilisant les sels mercuriques comme agents de clivage [8].

Nous donnons ci-dessous les constantes physiques de trois nouveaux halogénohydrures de diéthylgermanium et de trois halogénures d'alcoylgermanium obtenus par réaction de clivage des hydrures d'alcoylgermanium correspondants.

				RM_D		Analyse. Ge %		Hal. %.	
	É (°C).	n_D^{20}.	d_4^{20}.	calc.	mes.	calc.	mes.	calc.	mes.
$(C_2H_5)_2GeHCl$......	136/760	1,4572	1,2409	36,69	36,70	43,42	43,2	21,20	21,1
$(C_2H_5)_2GeHBr$......	153/760	1,4888	1,5340	40,19	39,80	34,30	34,1	37,75	37,6
$(C_2H_5)_2GeHI$.......	70/23	1,5382	1,7717	45,79	45,67	28,07	27,9	49,06	48,95
$(n\text{-}C_4H_9)_2GeBr_2$.....	140/12	1,5110	1,565	66,22	66,34	20,94	21,0	46,10	46,1
$(n\text{-}C_4H_9)_2GeI_2$......	163/10	1,585	1,910	77,41	77,31	16,47	16,2	57,60	57,7
$(i\text{-}C_5H_{11})_3GeI$......	177-178/13	1,5002	1,254	96,62	96,84	17,58	17,5	30,73	30,55

(*) Séance du 20 mars 1961.

(1) M. Lesbre et J. Satgé, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 471.
(2) M. Lesbre et J. Satgé, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2220.
(3) F. C. Whitmore, E. W. Pietrusza et L. H. Sommer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 2108.
(4) J. W. Jenkins et H. W. Post, *J. Org. Chem.*, 15, 1950, p. 556.
(5) J. Satgé, R. Mathis et M. Lesbre, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 131.
(6) L. H. Sommer, F. P. Mackay, O. W. Steward et P. G. Campbell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 2764.
(7) F. Mathis, R. Mathis et J. Satgé, *Bull. Soc. Chim.*, 1961 (sous presse).
(8) H. H. Anderson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 3016.

(*Faculté des Sciences, Toulouse.*)

MINÉRALOGIE. — *Contribution à l'étude des propriétés thermomagnétiques de quelques basaltes.* Note (*) de MM. **Jean Babkine** et **Joseph Bolfa**, présentée par M. Jean Wyart.

L'un de nous (J. Bolfa) [1], reprenant l'étude des échantillons de la coulée de 1381 de l'Etna de la collection de R. Chevallier [2] en vue de déterminer d'une manière précise la nature minéralogique exacte de l'élément responsable du ferromagnétisme de la lave, a constaté les faits suivants :

L'échantillon n° 10 provenant du centre de la coulée a donné la courbe thermomagnétique n° 10 de la figure 1. Cette courbe présente une discontinuité assez nette pour une température de l'ordre de 120° C et l'examen optique en lumière réfléchie des éléments opaques indique une phase homogène isotrope dont les caractères optiques sont ceux d'une titanomagnétite responsable du ferromagnétisme de la roche. L'échantillon n° 11 provenant de la partie supérieure de la coulée a donné la courbe n° 11 de la figure 1, c'est-à-dire une courbe se rapprochant de celle donnée par la magnétite; l'examen optique en lumière réfléchie montre que tous les éléments opaques sont hétérogènes et présentent une martitisation épitaxique caractéristique. Les échantillons n°s 3, 12, 4, 6_1, $5'_1$ prélevés entre le centre de la coulée et la partie superficielle donnent les courbes n°s 3, 12, 4, 6_1, $5'_1$ de la figure 1 et l'examen optique en lumière réfléchie montre que les éléments opaques des échantillons correspondants présentent une martitisation épitaxique de plus en plus poussée de l'échantillon n° 3 à l'échantillon n° $5'_1$ dans l'ordre indiqué. L'ensemble des courbes thermomagnétiques forme un réseau régulier sans empiétement d'une courbe quelconque sur sa voisine [3]. Il semble donc qu'il existe pour une coulée une courbe type, limite inférieure d'une série continue tendant d'une part vers la magnétite. Suivant la place de l'échantillon dans la coulée, cette courbe type se déforme et pour la partie superficielle de la coulée elle donne approximativement la courbe de la magnétite par suite de l'oxydation du fer ferreux en fer ferrique comme le montre l'examen optique (martitisation).

J. Babkine, lors d'une étude pétrographique de quelques massifs volcaniques du Velay [4] a été amené à étudier le constituant opaque responsable du ferromagnétisme de ces roches. L'étude de la bordure Est du plateau volcanique du Velay (région de Monistrol d'Allier) a été faite et un certain nombre de massifs volcaniques ont pu être individualisés sur le terrain avec échantillonnage complet.

Nous présentons dans cette Note les résultats de l'étude thermomagnétique complète des échantillons de trois coulées :

Massif « de la Plaine » (*fig.* 2);

Massif « de la Navette » (*fig.* 3);

Massif « Les Gris » (*fig* 4.).

Le phénomène du faisceau de courbes de la coulée de 1381 de l'Etna

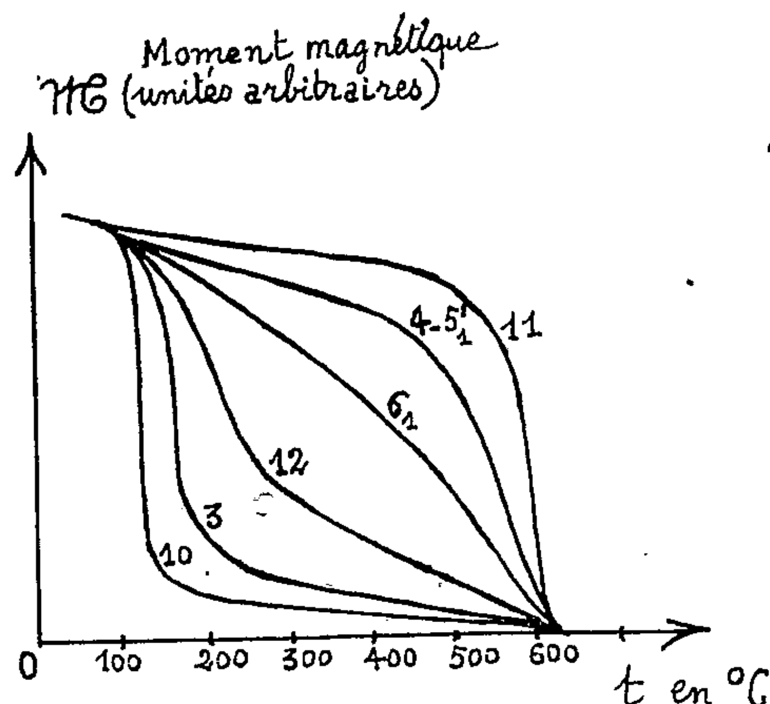


Fig. 1.

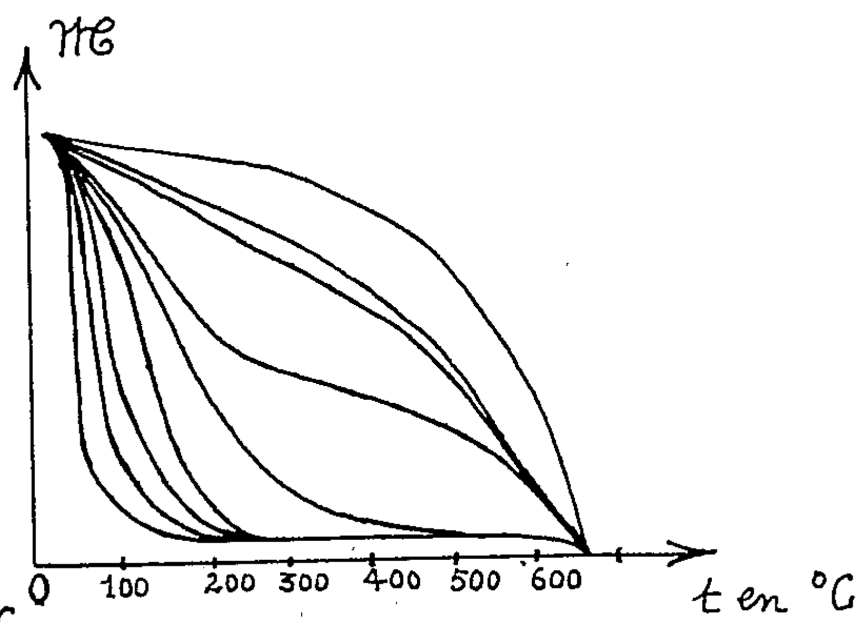


Fig. 2.

se retrouve pour les exemples cités. Le point de Curie le plus bas, caractéristique des échantillons de la partie centrale et compacte de la coulée, est variable suivant la coulée envisagée. Pour le massif de « la Plaine » la limite inférieure est de 40° C, cette courbe ayant été obtenue pour 15 échantillons sur les 25 étudiés; pour la coulée « Les Gris » la limite inférieure

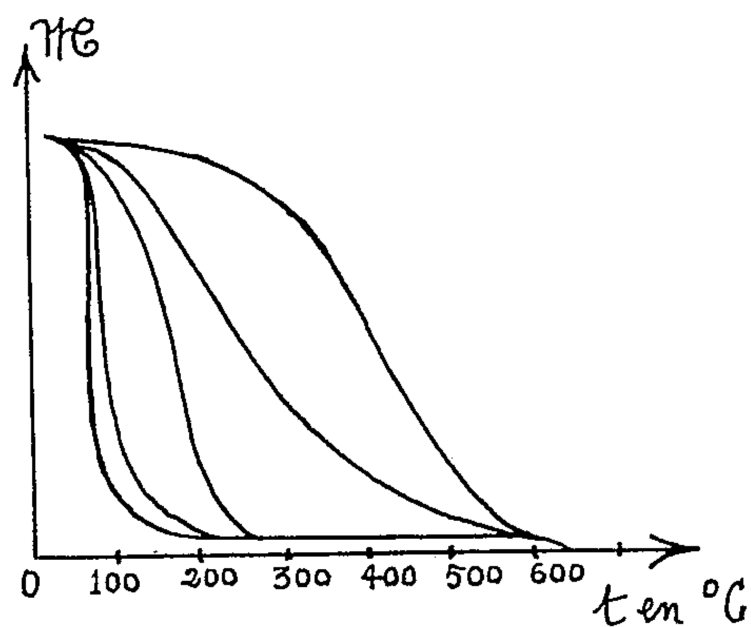


Fig. 3.

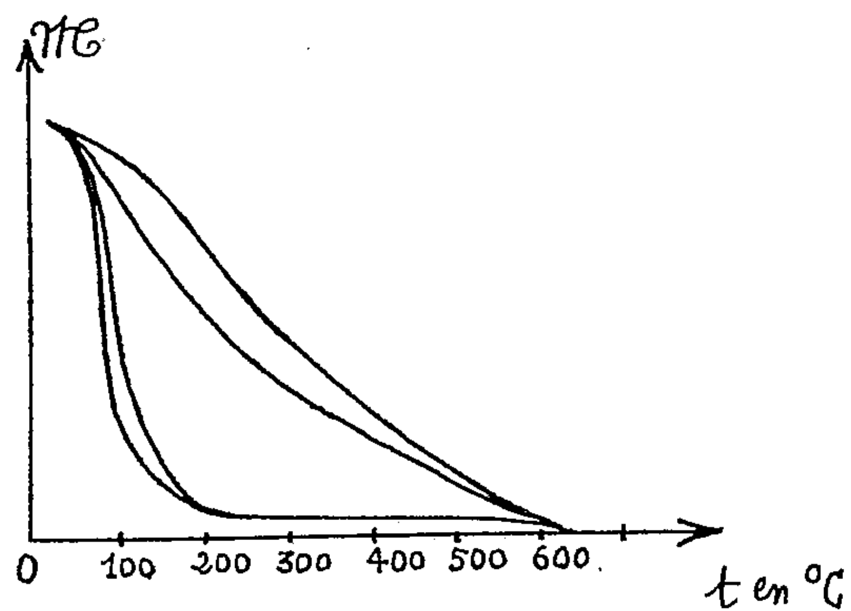


Fig. 4.

est de 60° C présentée par quatre échantillons sur sept; cette limite est de 100° C pour le massif de « La Navette » présentée par cinq échantillons sur sept. L'examen optique révèle que les échantillons donnant cette courbe limite inférieure sont homogènes et présentent les critères des titanomagnétites. Remarquons que pour cette courbe limite inférieure, la discontinuité étant nette, le point de Curie est bien défini et par suite

la composition moléculaire de la titanomagnétite également puisque les propriétés magnétiques sont intimement liées à cette composition ([5]). De plus, les autres propriétés magnétiques de ces titanomagnétites, et tout spécialement l'aimantation à saturation, sont également fixées par la connaissance du point de Curie ([6]). Les échantillons prélevés à la base des coulées donnent un point de Curie un peu plus élevé. Les échantillons prélevés vers le sommet donnent une courbe se rapprochant de celle de la magnétite et même de l'hématite à mesure qu'on s'élève vers la surface de la coulée.

En conclusion de cette étude nous pouvons dire : l'étude thermomagnétique combinée à l'étude optique des minéraux opaques des basaltes nous permet :

1° *de caractériser chaque coulée par un faisceau de courbes, la courbe type de la série étant celle à point de Curie le plus bas*;

2° *de distinguer dans chaque coulée les zones internes intactes et les zones externes oxydées au contact de l'atmosphère.*

Des analyses de coulées restent encore à faire pour montrer si le phénomène est tout à fait général, mais il est intéressant de le constater sur une coulée historique (Etna) et sur des coulées villafranchiennes du Massif Central français. Nous nous proposons de poursuivre cette étude sur des roches volcaniques de types variés.

(*) Séance du 20 mars 1961.

(1) J. J. Bolfa, *N. Jb. Miner. Abh Festband Ramdohr*, 94, Stuttgart, 1960.

(2) R. Chevallier, *Ann. Phys.*, 5e série, 4, 1925; R. Chevallier et J. Pierre, *Ann. Phys.*, 10e série, 18, 1932.

(3) Les courbes sont celles obtenues lors de la première chauffe.

(4) *Thèse 3e cycle*, Paris, 1960.

(5) Bolfa, Chevallier et Mathieu, *Bull. Soc. franç. Min. et Crist.*, 78, 1955.

(6) Akimoto, *Japan. J. Geophysic*, 1, n° 2, 1955.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Ébauche d'une structure cristalline par analyse morphologique.* Note (*) de M. **Joseph D. H. Donnay** et Mme **Gabrielle Donnay**, transmise par M. Jean Wyart.

On peut établir les traits principaux de la structure de la columbite à partir des données de la morphologie, remarquablement nombreuses en ce cas particulier. Les conclusions obtenues cadrent assez bien avec la structure aux rayons X de Sturdivant (1930).

Les cristaux des solutions solides (Fe, Mn) $(Nb, Ta)_2O_6$ orthorhombiques, décrits dans les publications minéralogiques sous les noms de columbite, tantalite, manganocolumbite et manganotantalite, présentent diverses variantes morphologiques, parmi lesquelles on peut distinguer deux types principaux. (La relation de ces types avec la composition chimique reste à préciser.) Le type I (Fe > Mn), de maille morphologique *abc*, possède Pman comme groupe spatial morphologique (1) : il a servi d'exemple dans notre seconde généralisation de la loi de Bravais (2). Le type II (Mn > Fe, ?), dont le réseau morphologique est défini par la maille sous-multiple $(a, b/3, c)$, répond au groupe morphologique Pcan.

On sait (3), par comparaison des paramètres réticulaires, des diagrammes de poudre et du groupe spatial, que toutes ces solutions solides sont régies par une seule et même structure cristalline, dont la maille se confond avec la maille morphologique *abc* et contient quatre molécules; cette structure relève du groupe Pcan. Il est possible d'en dégager les caractères essentiels grâce aux renseignements que l'analyse morphologique nous fournit sur la symétrie de position, tant dans l'espace qu'en projection sur les plans de symétrie. Les conditions imposées par la morphologie conduisent à des relations auxquelles doivent satisfaire les coordonnées atomiques.

Conditions imposées par les observations morphologiques (maille *abc*) :

Projection *bc* : I. Bissection morphologique de *b*, outre la bissection structurale de *c* (type I).
II. Trisection morphologique de *b* (type II).

Projection *ca* : III. Bissection structurale de *a*, et nulle autre (types I et II).

Projection *ab* : IV. Trisection morphologique de *b* (type II).
V. Centrage morphologique de la maille $(a, b/3)$, outre le centrage structural de la maille *ab* (type II).

Les projections sur les axes *a*, *b*, *c* résultent des précédentes.

Placement des atomes dans la maille abc. — Les quatre ions Fe^{2+} en $4(c) : [x0\ (1/4);\ \bar{x}0\ (3/4);\ (1/2)+x,\ 1/2,\ 1/4;\ (1/2)-x,\ 1/2,\ 3/4]$ satisfont à I et III. En 4 (*a*) ou en 4 (*b*), ils obéiraient à I, mais violeraient III en introduisant la bissection interdite de *c*. Les ions Nb^{5+} doivent se placer en $8(b) : [xyz;\ (1/2)-x,\ (1/2)-y,\ (1/2)+z;\ (1/2)-x,\ (1/2)+y,\ \bar{z};\ x,\ \bar{y},\ (1/2)-z;$

et sites symétriques par inversion]. Pour pouvoir triséquer b (II et IV), on est forcé de considérer les ions métalliques comme équivalents (désordre ?) dans leur effet sur la morphologie du type II; on aura

$$z_{Nb} = z_{Fe} = \frac{1}{4}; \qquad y_{Nb} = \frac{1}{3}; \qquad x_{Nb} = x_{Fe};$$

ce qui remplit aussi les conditions III et V, les ions métalliques étant à la maille sous-multiple comme les ions Fe à la maille abc. (Notons que la solution $z_{Nb} = z_{Fe} = 0$ violerait III.) Les 24 ions O^{2-} doivent occuper trois positions $8(d)$ $(8O', 8O'', 8O''')$ dans la maille abc; ils doivent pouvoir se regrouper, dans chacune des trois mailles $(a, b/3, c)$, en une position $8(d)$; on aura

$$z_{O'} = z_{O''} = z_{O'''}; \qquad x_{O'} = x_{O''} = x_{O'''}; \qquad y_{O'''} = y_{O''} + \frac{1}{3}; \qquad y_{O''} = y_{O'} + \frac{1}{3} \quad \text{(II et IV)};$$

ce qui satisfait également I, pour l'assemblage liaisons (²), III et V. Il est évident que les ions oxygène doivent se placer, en gros, entre les ions métalliques; soit à $y_{O'} \sim 1/12$, etc. Notons qu'aucune condition n'exige que $y_{O'}$ soit rigoureusement égal à $1/12$; nous posons donc $y_{O'} = (1/12) - D$, $y_{O''} = (5/12) - D$, $y_{O'''} = (9/12) - D$, avec D inconnu mais petit. Il reste à déterminer les paramètres $x_{Fe} = x_{Nb}$; x_0; z_0; D; quatre inconnues au lieu de 13. L'analyse morphologique ne peut aller plus loin.

Confrontation avec la structure connue (⁴) :

La morphologie requiert :	La structure de Sturdivant donne (⁵) :
$x_{Fe} = x_{Nb}$	$x_{Fe} = 0,625$; $\quad x_{Nb} = 0,675$
$y_{Fe} = 0$; $\quad y_{Nb} = \frac{1}{3}$	$y_{Fe} = 0$; $\quad y_{Nb} = 0,336$
$z_{Fe} = z_{Nb} = \frac{1}{4}$	$z_{Fe} = \frac{1}{4}$; $\quad z_{Nb} = 0,250$
	$y_{O'} = \frac{1}{12} - D'$; $\quad y_{O''} = \frac{5}{12} - D''$; $\quad y_{O'''} = \frac{9}{12} - D'''$,
$D' = D'' = D'''$, petit	avec $D' = -0,007$; $\quad D'' = +0,007$; $\quad D''' = 0$
$x_{O'} = x_{O''} = x_{O'''}$	$x_{O'} = 0,905$; $\quad x_{O''} = 0,900$; $\quad x_{O'''} = 0,920$
$z_{O'} = z_{O''} = z_{O'''}$	$z_{O'} = 0,083$; $\quad z_{O''} = 0,083$; $\quad z_{O'''} = 0,070$

N. B. — Pour faciliter les comparaisons, nous avons employé un système d'axes à gauche xyz, qui sont les axes de Taylor (¹) orientés en sens inverse et qui correspondent aux axes zyx de Sturdivant (⁴).

(*) Séance du 20 mars 1961.

(¹) J. D. H. DONNAY et D. HARKER, *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 274; *Amer. Mineral.*, 22, 1937, p. 446-466; E. D. TAYLOR, *Amer. Mineral.*, 25, 1940, p. 123-138.

(²) J. D. H. DONNAY et G. DONNAY, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 908.

(³) K. BRANDT, *Ark. Kemi*, 17 A, nº 15, 1943, p. 1-8.

(⁴) J. H. STURDIVANT, *Z. Kristallogr.*, 75, 1930, p. 88-108.

(⁵) Nous choisissons, pour représenter la position Nb, le site $[(5/8)+d', (1/3)+d'', (1/4)]$, au lieu du site $[(7/8) - d', (1/6) - d'', 0,750)]$ que préfère Sturdivant.

(*The Johns Hopkins University, Baltimore*
et *Geophysical Laboratory, Carnegie Institution of Washington, Washington, États-Unis.*)

CRISTALLOGRAPHIE. — *Détermination des éléments de glissement par analyse des astérismes de taches de Laue et modes de déformation du béryllium à haute température.* Note (*) de MM. **Pierre Pointu**, **Pierre Azou** et **Paul Bastien**, présentée par M. Albert Portevin.

Certains astérismes de taches de Laue sont supposés provenir d'une courbure autour d'un axe de Taylor (T); on en fait la vérification par les métaux hexagonaux et détermine de nouveaux modes de déformation du béryllium à haute température.

1. *Analyse des astérismes.* — Lorsqu'un métal se déforme par glissement, le cristal prend une courbure d'ensemble autour d'un axe de Taylor (T) situé dans le plan de glissement et perpendiculaire à la direction de glissement.

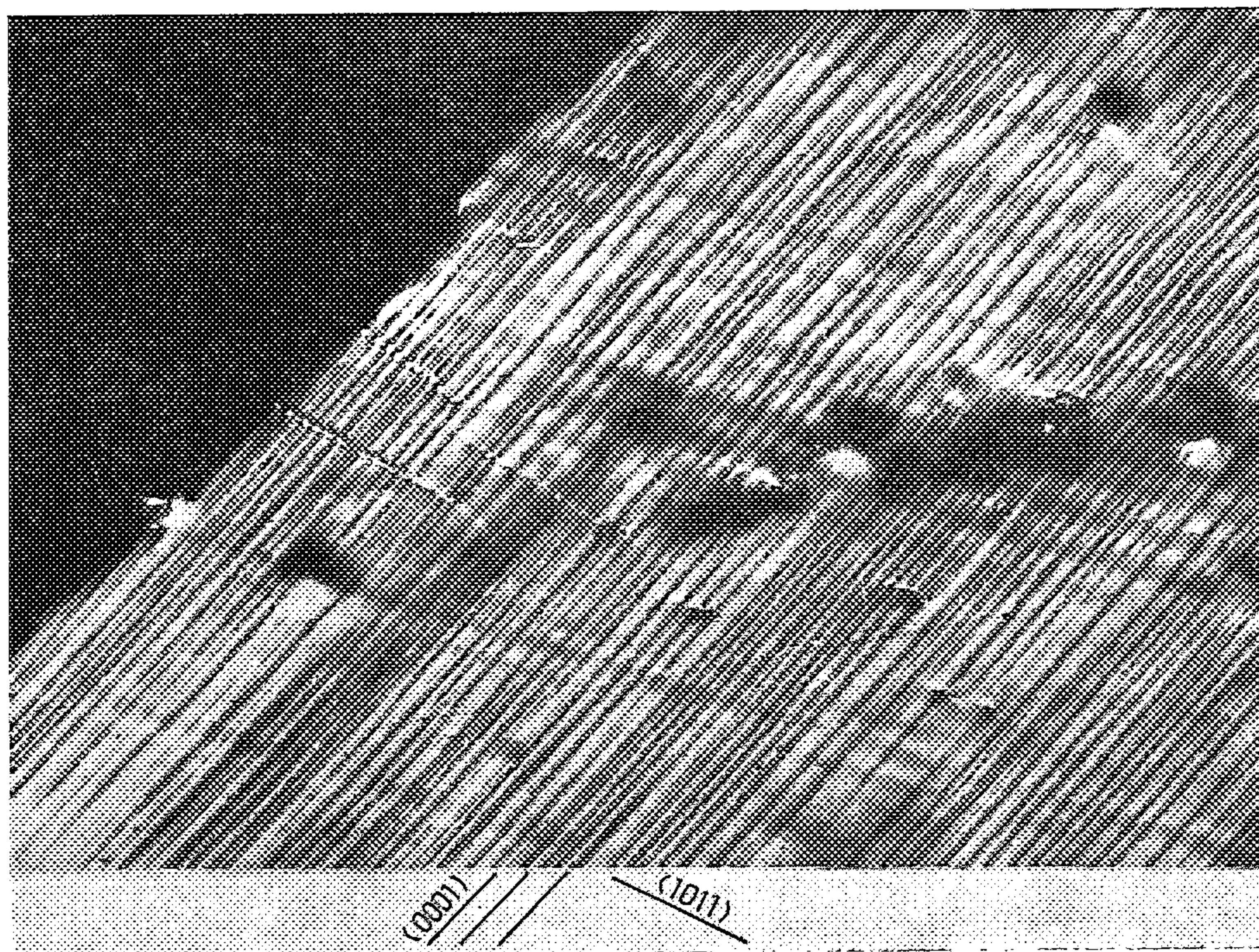


Fig. 1. — Lignes de glissement (10$\bar{1}$1) recoupant de nombreuses lignes (0001) (G × 300).

sement. La courbure provoque un astérisme de taches de Laue que nous interprétons graphiquement sur une projection stéréographique pour déterminer l'axe (T).

Dans le cas de déformation à haute température, on dresse ainsi une véritable carte des axes de rotation. A partir de cet axe, on peut choisir comme éléments probables de glissement : le plan de grande densité et la direction la plus compacte possible compatible avec lui.

Cependant, lorsque l'astérisme est suffisamment prononcé (10 mm sur le cliché) il est plus rapide et avantageux de se servir d'un abaque de Greninger comme nous l'avons suggéré à E. Rapperport et C. Hartley pour une étude du zirconium ([1]).

Il est ainsi possible d'analyser dė très faibles astérismes et parfois, au moins pour les métaux hexagonaux à plans de glissement peu nombreux et orientations très différentes, des astérismes multiples correspondant à des glissements multiples.

La méthode peut d'ailleurs être étendue aux figures d'extinction d'un monocristal en faisceau divergent. L'astérisme est alors variable le long de la courbe d'extinction et la recherche des points dont l'astérisme est tangent à la courbe permet de la même façon, en utilisant plusieurs courbes simultanément, la détermination de l'axe T.

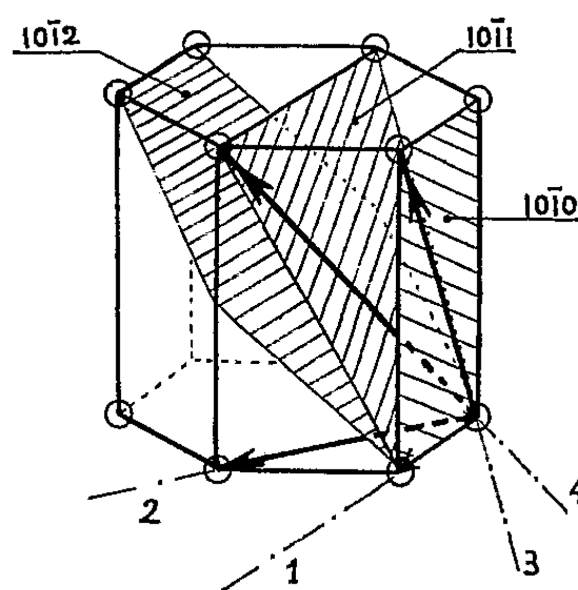


Fig. 2. — Schéma des modes de déformation du béryllium rencontrés dans cette étude, en plus du maclage $(10\bar{1}2)$.

1.	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	(0001)	de 0° à 1000°
		$(10\bar{1}0)$	» »
		$(10\bar{1}1)$	» »
		$(10\bar{1}4)$	à haute température
2.	$\langle 10\bar{1}0 \rangle$	(0001)	» »
3.	$\langle \bar{1}2\bar{1}3 \rangle$	$(10\bar{1}0)$	» »
4.	$\langle \bar{1}101 \rangle$	$(10\bar{1}1)$	» »

2. *Application aux métaux hexagonaux.* — Nous avons pu retrouver les systèmes connus de glissement : $(0002)\langle 11\bar{2}0\rangle$ pour le titane, le magnésium, le zinc, le béryllium et le zirconium impur; $(10\bar{1}0)\langle\bar{1}2\bar{1}0\rangle$ pour le titane, le béryllium, le zirconium très pur et impur et $(10\bar{1}1)\langle\bar{1}2\bar{1}0\rangle$ pour le titane et le béryllium dont nous avions trouvé de rares cas à la température ambiante pour le béryllium, sans pouvoir vérifier la direction (*fig.* 1).

3. *Déformation du béryllium à haute température.* — Le métal employé est obtenu par réduction thermique et identique à celui de nos précédentes études ([2]).

Nous avons déformé des monocristaux par faible laminage selon différentes directions à 1 000° et par écrasement selon l'axe sénaire à 800°; on sait qu'à basse et moyenne température un tel cristal éclate sans déformation pour de très fortes pressions.

Nous avons pu constater que :

1° Il existe un maclage important $(10\bar{1}2)$ à 1 000° pour des conditions d'orientation favorables.

2° Si les systèmes connus à l'ambiante : $(0002)\langle 11\bar{2}0\rangle$ et $(10\bar{1}0)\langle \bar{1}2\bar{1}0\rangle$ sont compatibles avec les contraintes imposées, ils sont prépondérants à haute température.

3° Le système $(10\bar{1}1)\ \langle \bar{1}2\bar{1}0\rangle$ est difficilement activé à basse température, mais devient important à haute température.

4° Le système $(10\bar{1}4)\ \langle \bar{1}2\bar{1}0\rangle$ [ou peut-être $(10\bar{1}5)$] est actif à 800 et 1 000°.

5° A 800 ou 1 000°, lorsque les systèmes précédents ne sont pas sollicités, la déformation se produit en répondant aux conditions de bas indices pour les plans et de « pseudo-compacité » maximale pour les directions; étant entendu que cette direction ne passe pas nécessairement par le centre du plus grand nombre d'atomes, mais à leur voisinage immédiat, les écarts étant de l'ordre de ceux dus à l'agitation thermique (tableau).

Écarts des positions atomiques par rapport à l'axe de glissement en fonction de la distance réticulaire a établis pour une température de Debye de 950° K.

Température (°C).	Écarts (*) thermiques.	Écarts à $\langle \bar{1}101 \rangle$.	Écarts à $\langle \bar{1}2\bar{1}3 \rangle$.
0	0,05 *a*	–	–
800	0,10	–	–
1 000	0,11	0,11 *a*	0,15 *a*

(*) Écarts calculés par la formule de Debye-Waller.

Il s'agit principalement de $(10\bar{1}0)\langle \bar{1}101\rangle$ et $(10\bar{1}0)\langle \bar{1}2\bar{1}3\rangle$ qui ont une composante de glissement selon l'axe sénaire.

Ces systèmes permettent d'expliquer certains aspects de la formation des textures qui ne peuvent être interprétés à l'aide des systèmes de déformation antérieurement connus et permettent la déformation des monocristaux, par écrasement, selon l'axe sénaire. Les contraintes de glissement mises en jeu, sont certainement très élevées, ne permettant à ces systèmes d'être actifs qu'à haute température et pour des orientations favorables de contrainte.

Sur la figure 2, on note que les seuls plans actifs sont ceux de la famille $(10\bar{1}x)$.

(*) Séance du 20 mars 1961.
(1) *Trans. A. I. M. E.*, 218, 1960, p. 689.
(2) P. Pointu, L. Espagno, P. Azou et P. Bastien, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2365.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Étude de l'épitaxie de cuivre obtenue par réduction en phase gazeuse du chlorure cuivreux et déposé sur des clivages de sel gemme et de sylvine.* Note (*) de M. **Lucien Capella**, transmise par M. Louis Royer.

Après réduction de chlorure cuivreux par de l'hydrogène, on a réalisé un dépôt épitaxique de cristaux cubiques de cuivre sur des clivages de sel gemme et de sylvine maintenus à une température convenable. Le plan d'accolement est la face du cube. Pour KCl, il y a en outre coïncidence des axes [100] du cuivre et du support. Pour NaCl, on observe suivant les températures deux orientations distinctes, l'une étant tournée de 45° par rapport à l'autre.

1. *Introduction.* — Dans une Note précédente [1], j'ai donné le principe de la méthode d'épitaxie par réduction en phase gazeuse du chlorure cuivreux. J'ai décrit le dispositif expérimental et j'ai exposé les résultats obtenus sur la muscovite. J'étudie ici l'épitaxie du cuivre, obtenue par la même méthode, sur des clivages de sel gemme et de sylvine.

Soient T_f la température de Cl Cu fondu et T_e la température d'épitaxie, c'est-à-dire celle du support. J'ai opéré à $T_f \simeq 500^\circ$ C. J'ai placé les cristaux-supports dans la partie du four d'épitaxie la plus éloignée du four de réduction. L'expérience montre qu'on se place ainsi dans les meilleures conditions possibles pour obtenir des dépôts épitaxiques susceptibles d'être ensuite étudiés au microscope et aux rayons X. Compte tenu des températures de fusion de NaCl (801° C) et de KCl (776° C), j'ai systématiquement fait varier T_e de 250 à 700° pour NaCl et de 250 à 650° pour KCl.

2. *Épitaxie du cuivre sur la sylvine.* — Le phénomène d'épitaxie apparaît à partir de 350° C.

L'examen des dépôts au microscope montre que les cristaux de cuivre se déposent sur la sylvine de telle sorte qu'il y ait à la fois coïncidence du plan (100) de KCl avec (100) du cuivre et de l'axe [100] du cuivre avec l'axe [100] de KCl.

Lorsqu'on réalise un diagramme de cristal tournant du groupement orienté sylvine-cuivre avec rotation autour de l'axe [100] de la sylvine; seules apparaissent en ce qui concerne le cuivre, les taches sur la strate équatoriale ayant comme indice p, q, o. Ce qui confirme bien l'orientation définie précédemment.

3. *Épitaxie du cuivre sur sel gemme.* — Le phénomène d'épitaxie apparaît à partir de 300° C. L'examen des dépôts au microscope montre que les cristaux de cuivre se déposent sur le sel gemme suivant deux lois distinctes, fonction de T_e. Dans les deux cas, il y a coïncidence du plan (100) de NaCl avec (100) du cuivre.

En plus, dans le premier cas, pour toute la gamme de température explorée (300-700°), il existe une orientation telle que l'axe [110] du cuivre soit parallèle à l'axe [100] de NaCl (orientation type I). Dans le deuxième

cas, et *seulement* à partir de 400° C, c'est l'axe [100] du cuivre qui coïncide avec [100] de NaCl (orientation type II). Il en résulte, pour le cuivre, deux modes d'orientations tournées, l'une par rapport à l'autre, de 45° autour de l'axe quaternaire du cuivre normal au plan d'accolement. Il semble bien que l'orientation type II soit d'autant plus abondante que la température est plus élevée.

Lors de l'examen aux rayons X par la méthode du cristal tournant (axe de rotation [100] du cristal support NaCl) doivent apparaître sur la strate équatoriale en ce qui concerne les cristaux de cuivre orientés :

a. dans le cas de l'orientation du type I, les taches ayant comme indices *p*, *p*, *r*, à savoir (111), (200), (220), (311), (222), (400) et (331);

b. dans le cas de l'orientation du type II, les taches ayant comme indices *p*, *q*, o, à savoir (200), (220), (400) et (420).

C'est bien ce qu'a confirmé l'expérience.

On comprend pourquoi dans la gamme de températures où existent simultanément les deux orientations (types I et II) on a observé toutes les taches prévues sous *a* et *b* avec en plus un renforcement marqué des taches ayant comme indices (200), (220) et (400) dû au fait que ces trois taches sont communes aux deux orientations des types I et II.

Cette épitaxie du cuivre sur NaCl a été réalisée par Brück (²) et d'autres expérimentateurs suivant une méthode différente, à savoir la vaporisation thermique du cuivre sous vide. L'épitaxie n'y est obtenue également qu'à partir de 300° C et uniquement suivant le type II.

4. *Conclusions.* — L'orientation du type I est due vraisemblablement à la quasi-identité des paramètres qui ont même direction dans les deux espèces : 3,99 Å pour la rangée [110] de NaCl et 3,61 Å pour la rangée [100] du cuivre.

Quant à l'orientation du type II, elle peut s'expliquer par la quasi-identité d'une maille multiple du cuivre (dont l'aire vaut neuf fois l'aire de la maille élémentaire) avec une maille multiple de NaCl (dont l'aire vaut quatre fois l'aire de la maille élémentaire). Les paramètres de ces deux mailles multiples sont 11,3 Å pour NaCl et 10,8 Å pour le cuivre.

(*) Séance du 20 mars 1961.

(¹) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 429.

(²) L. Brück, *Ann. Physik*, 26, 1936, p. 233.

(*Laboratoire de Minéralogie* et *Institut d'Études nucléaires, Alger.*)

GÉOCHIMIE. — *Dosage du cobalt, du chrome, du cuivre, du nickel et du vanadium dans les échantillons standards granite* G_1 *et diabase* W_1. Note (*) de M. **Pierre Maurel** et Mlle **Colette Ruppli**, présentée par M. Jean Wyart.

Dans des Notes précédentes ([1]), nous avons exposé deux techniques de dosage du cobalt, du chrome, du cuivre, du nickel et du vanadium en traces dans les roches silicatées, l'une par spectrographie d'émission dans l'arc, l'autre par colorimétrie, et nous en avons étudié la reproductibilité et la précision.

Nous présentons maintenant les résultats obtenus par les deux méthodes pour les échantillons standards américains, le granite G_1 et la diabase W_1 dont on possède de nombreuses analyses effectuées selon des techniques diverses dans différents laboratoires. Le tableau ci-dessous donne, en parties par million, les teneurs que nous avons déterminées. Pour G_1, les teneurs en chrome, cobalt et nickel sont trop faibles pour être dosées par colorimétrie.

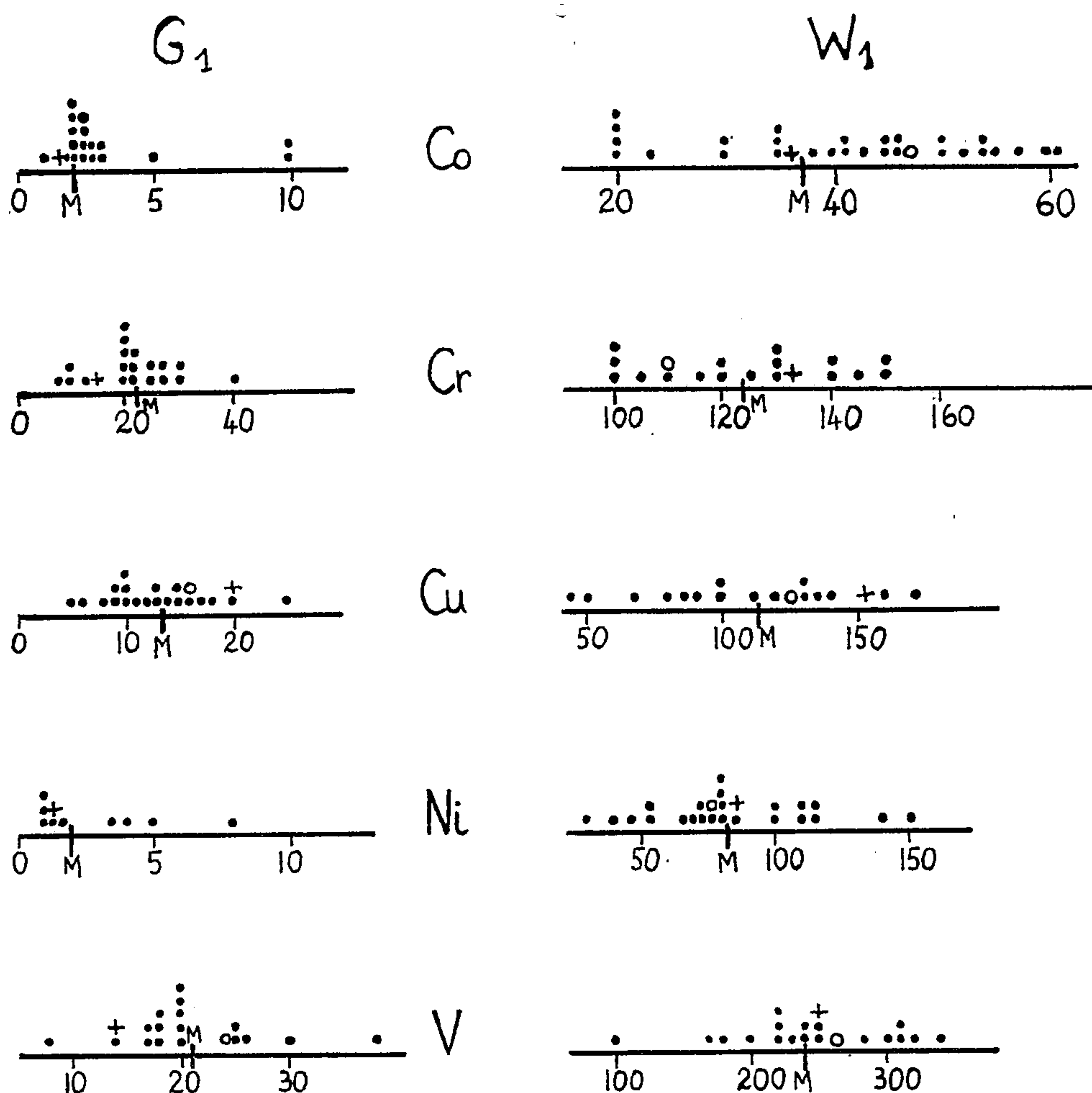
		Co.	Cr.	Cu.	Ni.	V.
G_1	Spectrographie......	1,5	15	20	1,2	14
	Colorimétrie........	n. d.	n. d.	16	n. d.	24
W_1	Spectrographie......	36	133	153	86	247
	Colorimétrie........	47	110	125	77	265

n. d., non dosé.

La figure permet de comparer ces valeurs à celles déjà publiées et réunies par Ahrens et Fleisher ([2]) : nous avons reporté graphiquement ces déterminations antérieures sur des échelles graduées en parties par million; nos propres valeurs sont figurées par des signes distincts pour les dosages spectrographiques et colorimétriques. D'autre part, nous avons représenté par un trait vertical la moyenne arithmétique M de toutes les déterminations antérieures. Étant donné la dispersion de toutes ces valeurs, il est évident que certaines sont entachées d'erreurs systématiques plus ou moins grandes. Ces dosages ayant été effectués dans des laboratoires différents, il y a peu de chances pour que ces erreurs soient toutes de même sens et l'on peut espérer les éliminer, au moins en partie, en faisant la moyenne des mesures; cette valeur M peut être considérée comme proche de la teneur réelle.

Sur la figure, nous constatons que, dans tous les cas, nos résultats sont situés à l'intérieur du domaine délimité par les teneurs déjà publiées. Pour le cuivre, on remarque que, pour G_1 comme pour W_1, nos déterminations sont supérieures à M : leur moyenne s'en écarte d'au moins 25 %. Pour expliquer cet écart, nous pouvons supposer ou bien que nos dosages spectrographiques et colorimétriques sont entachés d'une erreur systématique qui serait de même sens, ou bien que les valeurs M sont légèrement inférieures aux teneurs réelles.

Au contraire, pour les autres éléments, nos deux déterminations encadrent la valeur M ou en sont très voisines : la moyenne de nos résultats s'en écarte au plus de 10 %.



Nous pouvons donc conclure que pour le cobalt, le chrome, le nickel et le vanadium, nos mesures confirment la valeur la plus probable déduite des déterminations antérieures. Pour le cuivre, nos mesures sont nettement supérieures à la valeur probable; il serait intéressant pour cet élément de disposer de nouveaux dosages.

(*) Séance du 20 mars 1961.

(1) P. MAUREL et C. RUPPLI, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3854 et 251, 1960, p. 2718.

(2) L. H. AHRENS et M. FLEISHER, *Bull. U. S. Geol. Surv.*, 1960, p. 1113.

(*Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie*, 1, *rue V. Cousin, Paris.*)

OCÉANOGRAPHIE. — *Les courants de turbidité et la formation du Flysch.* Note de Mme **Marguerite Rech-Frollo**, transmise par M. Jacques Bourcart.

Divers auteurs [1] ont tenté d'expliquer la formation du Flysch en invoquant l'action de courants de turbidité; certains même [2] croient reconnaître dans des dépôts de mers actuelles (« sables profonds » à structure granoclassée) l'environnement d'où le Flysch aurait pris naissance. Les faits permettent-ils d'entrer dans ces vues?

1. Remarquons d'abord qu'il était imprudent de proposer une solution au problème du Flysch; en effet, cette notion s'était enrichie et élargie au point que le sens était devenu très imprécis, voire contradictoire. Cependant les auteurs étaient du moins d'accord pour reconnaître à tous les types de Flysch un caractère essentiellement détritique. Du même coup *quatre* problèmes se trouvaient posés : *a.* nature du relief? *b.* processus de désagrégation? *c.* transport du matériel? *d.* conditions d'accumulation et de consolidation du dépôt? Or, l'action des courants, quelle que soit leur nature, ne résout que le problème du transport. Encore la structure granoclassée qui caractérise de nombreuses séquences de Flysch (mais non pas de toutes) peut-elle être expliquée par des agents autres que les courants de turbidité : elle peut provenir tout aussi bien par exemple, d'alternances progressives dans la capacité de transport d'un fleuve. Il convient donc, l'explication de la formation du Flysch, de ne pas séparer le problème du transport du matériel des trois autres ci-dessus énoncés. Bref, de poser dans son intégrité le problème de l'érosion.

Après analyse de faciès très divers pris dans les Carpates roumaines, les Alpes suisses et françaises, les Pyrénées françaises et espagnoles et l'Apennin septentrional, j'ai pu proposer une définition du Flysch par ses caractères essentiels [3] et puis, plus récemment [4], une interprétation de ces mêmes caractères : *a.* reliefs faibles se reformant successivement; *b.* désagrégation totale et rapide, les phénomènes chimiques d'altération ne pouvant que s'amorcer (« jeunesse » du matériel); *c.* transport par fleuves; *d.* accumulation d'un matériel *très pauvre en argiles* dans un milieu ne favorisant que la formation d'une réserve alcaline et soumis à un effort tectonique intense au moment de sa consolidation.

Il s'est trouvé que parmi les faciès désignés comme Flysch beaucoup ne pouvaient rentrer dans cette définition et présentaient par contre la totalité de caractères de certaines Molasses marines : *a.* relief « achevé » dont les témoins sont visibles de nos jours; *b.* désagrégation lente et chimiquement évoluée; *c.* transport par fleuves; *d.* accumulation d'un

matériel *très riche en argiles* en régimes chimiquement variables et normalement consolidés, en dehors de tout effort tectonique particulièrement intense.

2. Entre l'environnement (actuel) des « sables profonds » à structure granoclassée et le Flysch (*stricto senso*) peut-il y avoir homologie?

J'ai pu, grâce à l'obligeance de M. J. Bourcart, étudier de ces « sables profonds » de Méditerranée dont l'origine était connue (massifs « achevés », à témoins actuels importants : Alpes ou Estérel); l'analyse microscopique a montré l'altération profonde du matériel et l'analyse chimique une bonne proportion d'argiles. Encore que toute consolidation soit absente, ce matériel n'a rien d'un Flysch, il serait à rapprocher peut-être de certaines Molasses marines (type Molasse subalpine par exemple, difficilement séparable à première vue sur le terrain du Flysch sous-jacent). Mais même dans ce cas des réserves sérieuses s'imposent : il est prouvé que l'environnement actuel des « sables profonds » provient d'une modification tectonique de la paléogéographie miocène (5); il ne peut donc être identique à celui de l'époque de formation de telles Molasses et rien ne prouve que des courants de turbidité aient existé à ce moment-là, même actuellement le mécanisme de la mise en place des « sables profonds » n'est pas encore élucidé.

(1) Ph. H. Kuenen, *Eclog. Géol. Helv.*, 51, 1958, p. 1009-1021; S. Dzulinsky, M. Ksiazkiewicz et Ph. H. Kuenen, *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 70, 1959, p. 1089-1118; J. K. Hsu, *Bull. Soc. Geol. Amer.*, 71, 1960, p. 577-610, etc.

(2) W. Nesteroff et B. Heezen, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3690.

(3) *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1589.

(4) *Flysch et Molasse*, Société géologique de France, séance du 21 novembre 1960.

(5) J. Bourcart, *Colloque international du C. N. R. S.*, Villefranche, 1959, p. 33-52.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Comparaison de l'action de la dihydrostreptomycine à celle de l'acide* 3-(*α-iminoéthyl*)-5 *méthyltétronique sur l'infrastructure des chloroplastes de* Zea Mays (L.). Note (*) de M. **Marcel Signol**, présentée par M. Raoul Combes.

Comme l'AAMT, la DSM inhibe l'édification du système lamellaire interne des plastes en cours de différenciation, mais le mode d'action de ces deux substances est profondément différent. L'édification des lamelles intergrana est plus profondément perturbée par la DSM que celle des saccules de grana, alors que l'AAMT bloque également ces deux types de structures.

La dihydrostreptomycine (DSM) provoque, chez l'Orge et le Maïs, des modifications plastidiales et pigmentaires du même type que celles induites par l'acide 3-(α-iminoéthyl)-5 méthyltétronique (AAMT) [1], [2]. Cependant, les altérations cytologiques produites par l'AAMT et la DSM, telles que les met en évidence la microscopie photonique, sont différentes et, d'autre part, le blocage de la synthèse des pigments caroténoïdes ne s'effectue pas de la même manière dans les deux cas [2]. Aussi, avons-nous entrepris l'étude des modifications de l'infrastructure plastidiale induites par la DSM, dans le but de les comparer à celles provoquées par l'AAMT que nous avons décrites dans une précédente Note [3].

Nous avons traité des plantules de Maïs par une solution de DSM à la concentration de 3.10^{-4}, puis prélevé des échantillons de pigmentation différente sur une feuille apparue après le traitement et présentant des altérations caractéristiques. Ceux-ci ont été fixés, inclus et coupés selon les techniques classiques. L'ensemble de nos observations est résumé dans les schémas de la figure 1.

Dans les régions à pigmentation normale des plantules traitées (*fig.* 1, stade 1), les deux types de chloroplastes qu'on observe chez le Maïs [3], [4] présentent une structure identique à celle des témoins.

Par contre, dès la région vert pâle des feuilles, se manifestent les premières modifications. Celles-ci sont caractérisées, dans les plastes à grana, par de fréquentes ruptures des lamelles intergrana (*fig.* 2), ce qui entraîne une disposition irrégulière des grana. Ceux-ci ne sont toutefois pas altérés (*fig.* 3). L'autre type de plaste possède alors moins de lamelles et l'on observe simultanément l'apparition discrète de structures rappelant des grana embryonnaires. L'amidon a presque complètement disparu (*fig.* 4).

Dans la région vert-jaune (*fig.* 1, stade 3), les lamelles intergrana des plastes à grana sont réduites à des chaînes de vésicules, sauf en quelques points privilégiés. Les grana, moins nombreux, sont alors dispersés d'une manière tout à fait anarchique dans le stroma (*fig.* 5 et 6). Les plastes sans grana de la même région ne renferment plus que quelques longues lamelles irrégulières sur le trajet desquelles on observe des ébauches de grana.

Au stade 4 (*fig.* 1), les plastes à grana, souvent déformés, ne montrent plus que quelques groupes de saccules, en général volumineux et dilatés (*fig.* 7). De petites vésicules de 300 à 700 Å, dispersées dans le stroma, sont les seuls vestiges des lamelles intergrana (*fig.* 8). Par contre, dans les plastes sans grana, subsistent encore quelques lamelles présentant des ébauches de grana de petite taille et des chaînettes de vésicules (*fig.* 9).

Au stade 5, les plastes à grana ne contiennent plus qu'un ou deux grana formés de tubules plus ou moins dilatés, et quelques vésicules dispersées dans le stroma (*fig.* 10). Dans l'autre type de plaste, seules subsistent

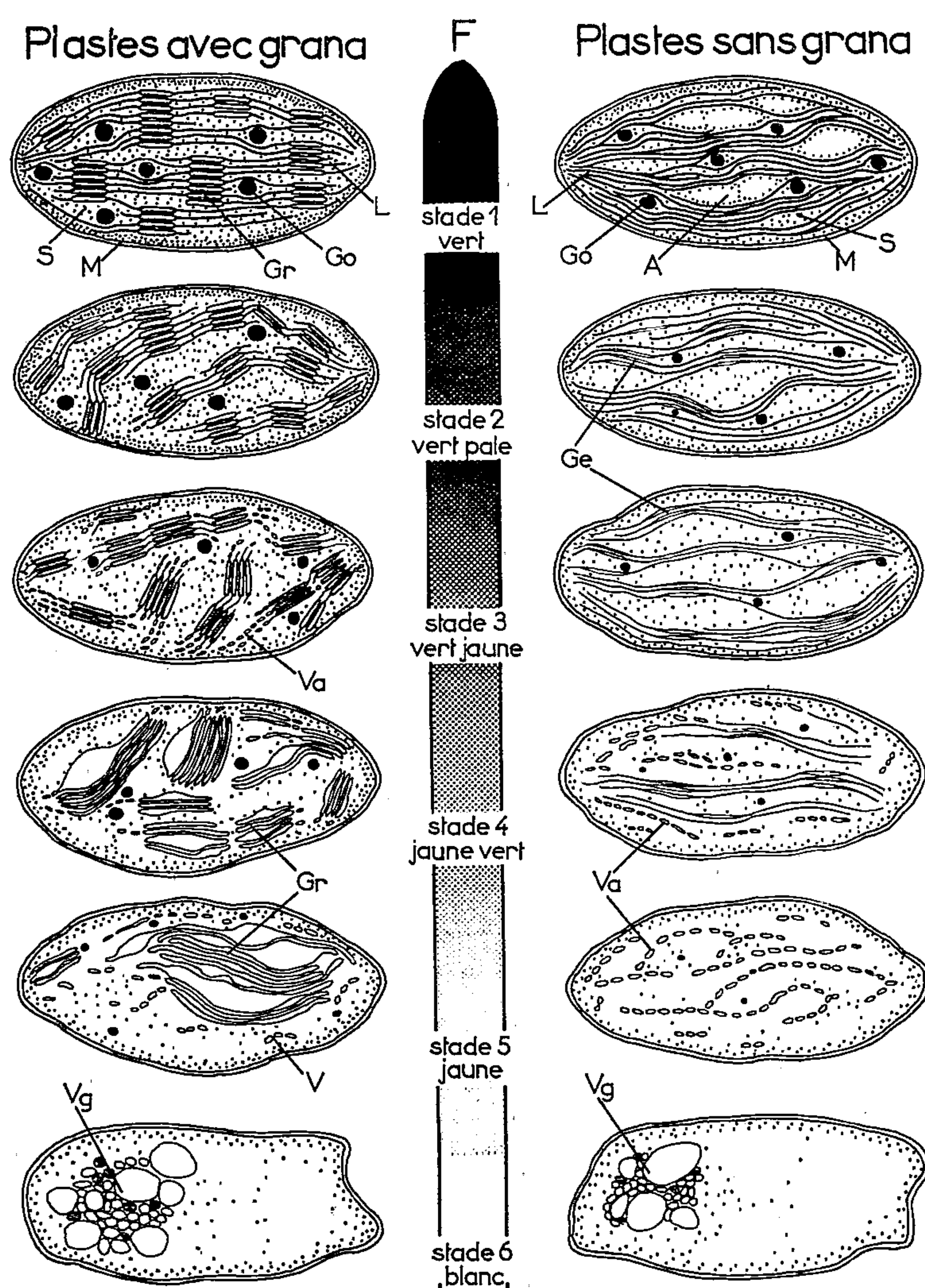
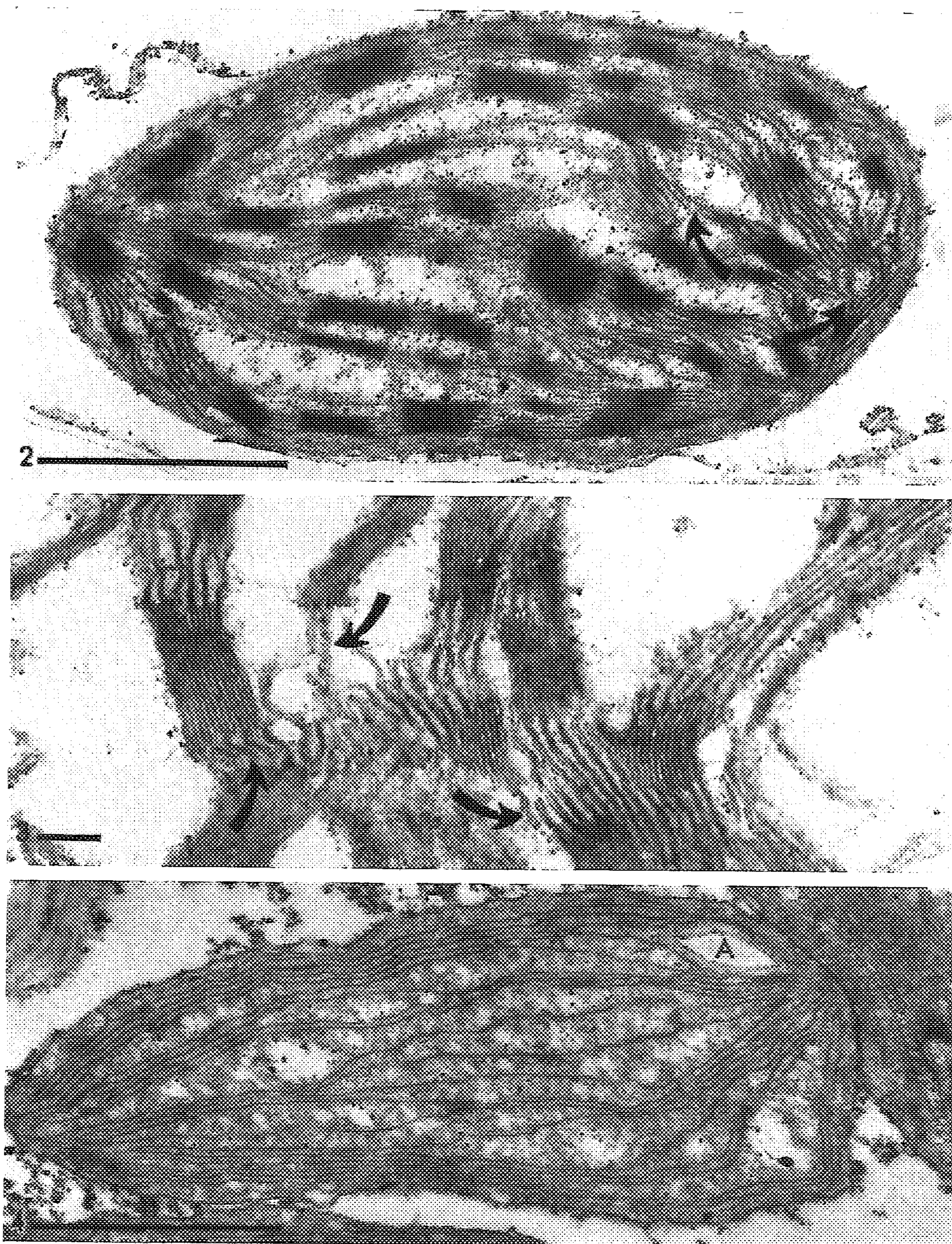


Fig. 1. — Schéma des modifications de l'infrastructure des chloroplastes des feuilles de Maïs induites par la DSM. F, schéma de la feuille de plantule traitée, l'intensité de la pigmentation diminue depuis la pointe verte (stade 1) jusqu'à la région non pigmentée (stade 6). *A gauche*, modifications des plastes à grana; *à droite*, modifications des plastes sans grana.

A, amidon; Ge, granum embryonnaire; Go, globule osmiophile; Gr, granum; L, lamelles intergrana; M, membrane double du plaste; V, vésicules; Va, vésicules alignées; Vg, vésicules groupées.



Les traits figurant *en bas et à gauche* des photographies représentent 1 μ pour les figures 2, 4, 5, 7, 9, 10, 11 et 0,1 μ pour les figures 3, 6 et 8.

Fig. 2. — Plaste à grana de la région vert pâle, on note des ruptures de lamelles intergrana (flèche) et une disposition irrégulière des grana (G × 40 000).

Fig. 3. — Détail de la rupture des lamelles intergrana, des petites vésicules (flèches) prolongent les extrémités des lamelles intergrana (G × 100 000).

Fig. 4. — Plaste sans grana de la même région, la lamellation est irrégulière et montre un stroma hétérogène. L'amidon a disparu, sauf en un point (G × 40 000).

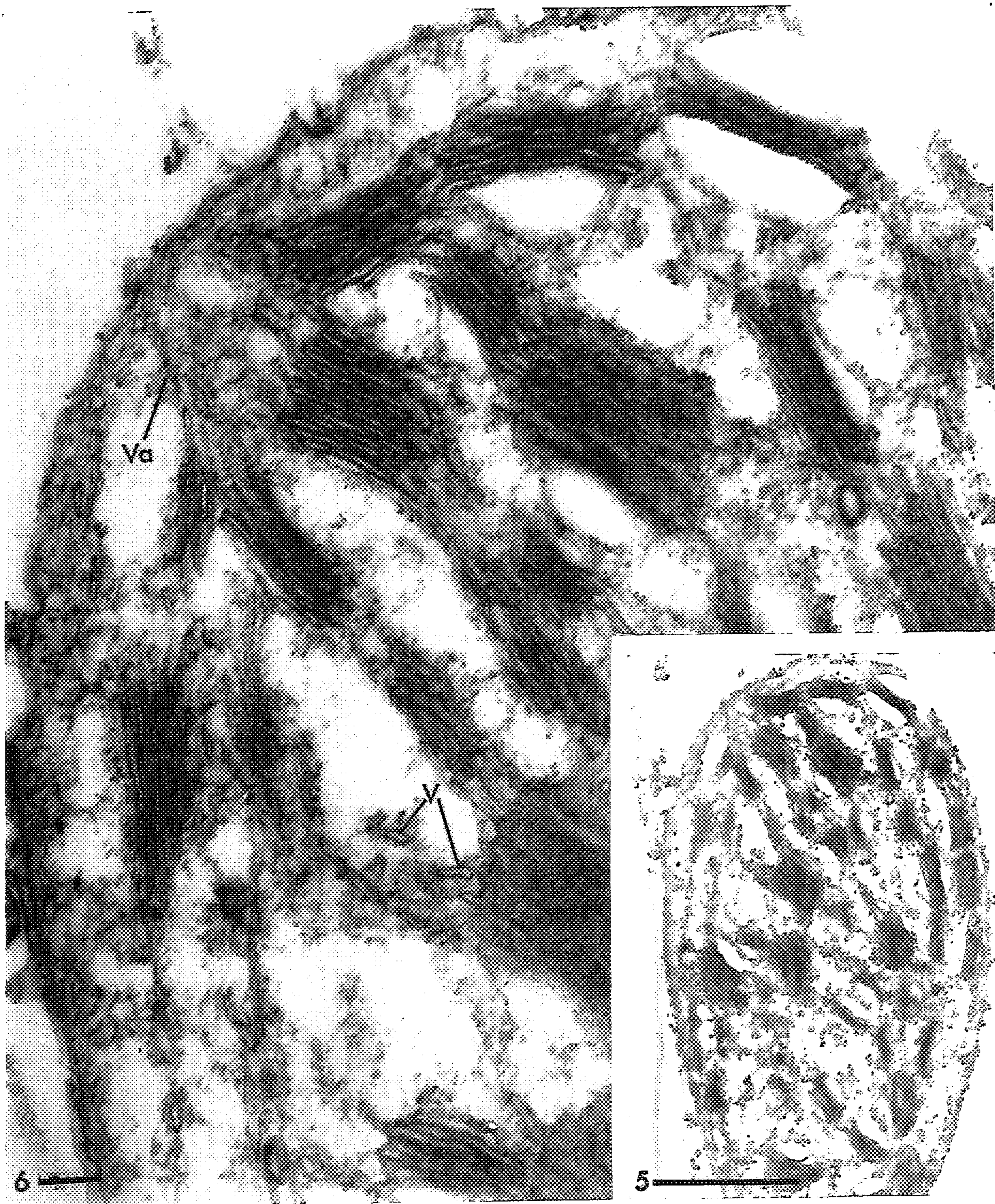


Fig. 5. — Plaste à grana de la région vert-jaune, seuls subsistent quelques fragments de lamelles intergrana alors que les grana dispersés dans le stroma semblent intacts (G × 24 000).

Fig. 6. — Détail d'une partie du plaste précédent, à la place des lamelles intergrana, on observe par endroits des vésicules dont certaines sont alignées (G × 100 000.)

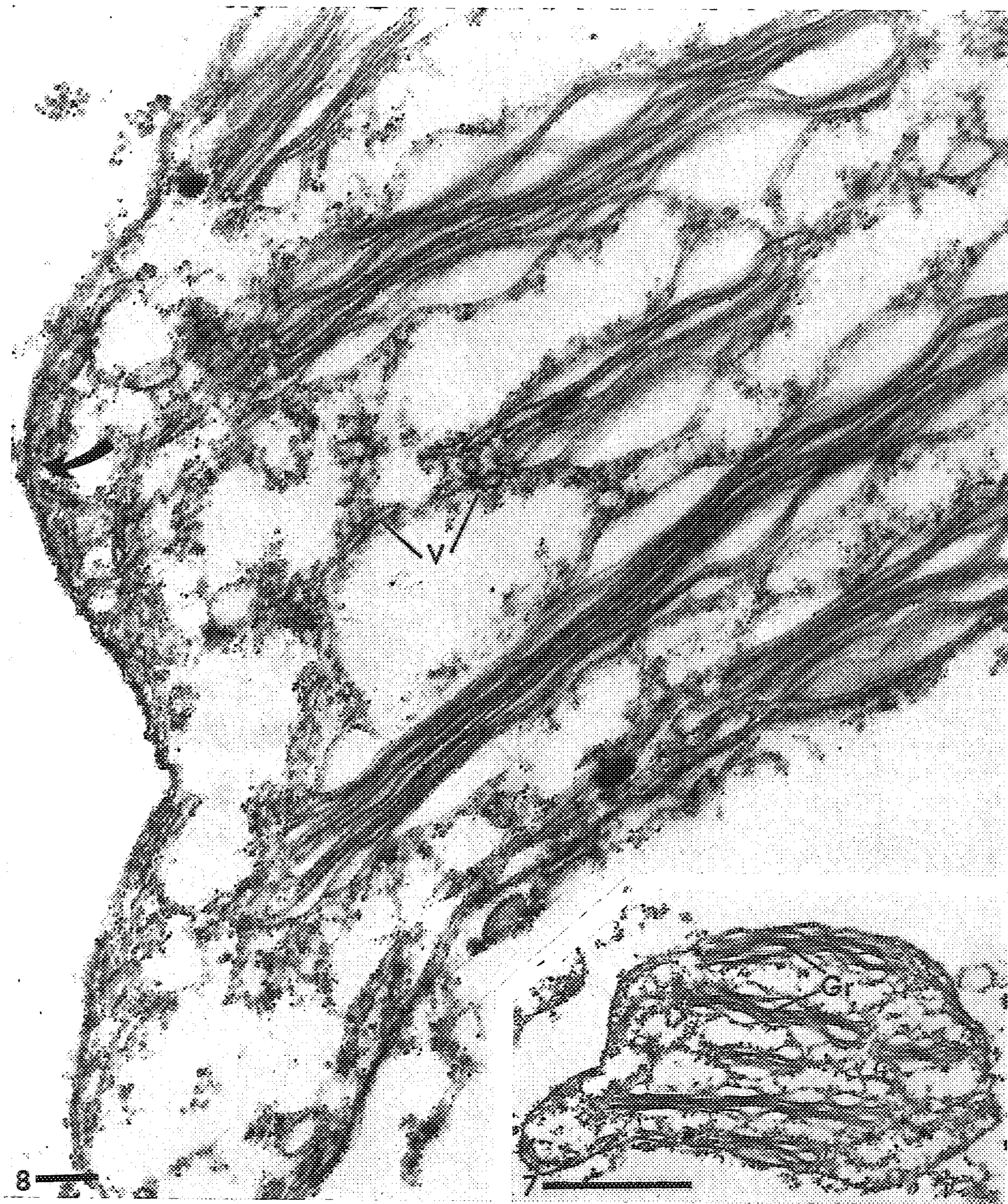


Fig. 7. — Plaste à grana de la région jaune-vert, seuls subsistent quelques grana aberrants dont les saccules allongés présentent des renflements (G × 24 000).

Fig. 8. — Détail d'une partie du même plaste, on observe des vésicules (V) dans un stroma très hétérogène. La flèche indique la formation de vésicules par invagination de la partie interne de la membrane de ce plaste (G × 100 000).

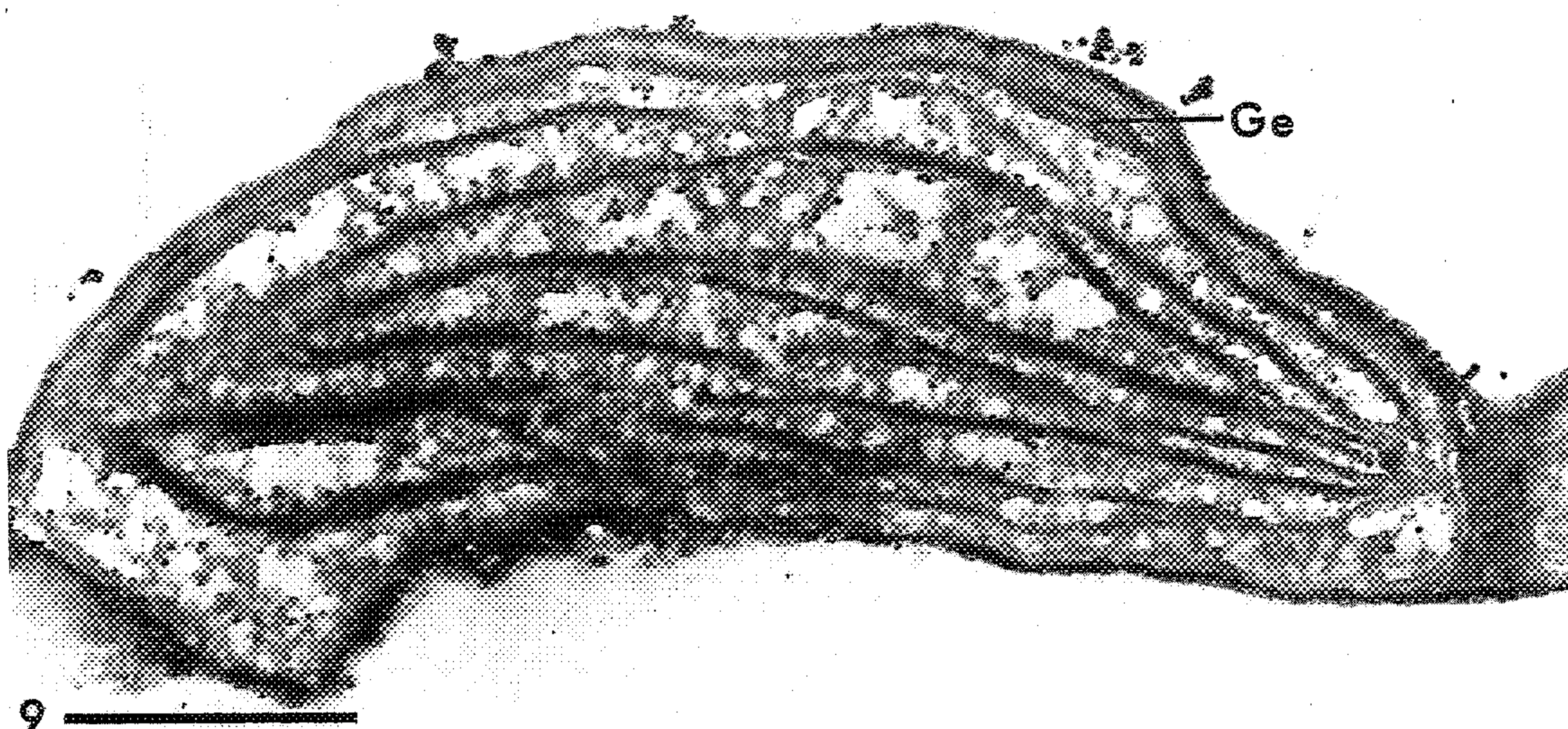






Fig. 9. — Plaste sans grana de la région jaune-vert, il ne subsiste que quelques lamelles dont certaines portent des grana embryonnaires (G × 28 000).

Fig. 10. — Plaste à grana de la région jaune, le plaste renferme un seul granum de très grande taille à saccules gonflés, dans un stroma où l'on remarque de très nombreuses vésicules, dont certaines sont alignées. On observe d'autre part (flèche) des vésicules à contenu osmiophile de nature encore inconnue (G × 23 000).

Fig. 11. — Plaste de la région blanche, sectionné au niveau de l'amas de vésicules de tailles variées. Certaines sont très osmiophiles (flèche) (G × 23 000).

quelques vésicules, souvent alignées. Enfin, dans les régions blanches (*fig.* 1, stade 6), il devient difficile de distinguer les deux types de plastes. Ceux-ci ne présentent plus qu'un amas de vésicules formé d'éléments de diamètres très variés (*fig.* 11). Les globules lipidiques qui n'ont cessé, depuis le stade 2, de diminuer en taille et en nombre, ont alors complètement disparu.

Quel que soit le degré d'altération qu'ils présentent, les plastes modifiés possèdent toujours une taille voisine de celle des plastes normaux et restent limités par une membrane double de 150 Å environ d'épaisseur.

Si l'on compare maintenant le mode d'action de la DSM à celui de l'AAMT, on constate que ces deux substances sont également incapables de modifier l'infrastructure des plastes déjà différenciés au moment du traitement. Elles ne provoquent, d'autre part, aucune perturbation dans l'accroissement en volume de ces organites, et ne modifient pas le système lamellaire périphérique. Ce sont là cependant les seuls points communs entre les modes d'action de la DSM et de l'AAMT.

En effet, les processus de désorganisation des structures internes, manifestés par les plastes qui ont subi l'action de la DSM et de l'AAMT lorsqu'ils étaient en voie de différenciation, sont profondément différents selon qu'il s'agit de l'une ou de l'autre de ces deux substances. Alors que l'AAMT détermine une inhibition de la formation des saccules de grana accompagnée de perturbations légères du système intergrana, la DSM bloque l'édification des lamelles intergrana, réduites alors à des chaînes de vésicules, tandis que les grana ont une structure normale. Une fois établis, les systèmes régissant la formation des grana et des lamelles intergrana présentent donc des sensibilités différentes à l'influence inhibitrice exercée par les deux composés.

(*) Séance du 20 mars 1961.

(1) M. SIGNOL, *C. R. Soc. Biol.*, 146, 1954, p. 263-265.

(2) M. SIGNOL, *Qualitas plantarum et materiæ vegetabiles*, 3-4, 1958, p. 360-367.

(3) M. SIGNOL, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1645.

(4) A. J. HODGE, J. D. MC LEAN et F. V. MERCER, *J. Biophys. and Biochem. Cytol.*, 1, 1955, p. 604-614.

(*Laboratoire de Biologie végétale IV, Faculté des Sciences, Paris.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur l'incorporation du* ^{32}P, *à la lumière, par des feuilles de* l'Oryza sativa *L. traité par le 3-amino-1.2.4-triazol.* Note (*) de Mlle **Suong Nguyen-Thi**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Dans les temps courts d'éclairement, les feuilles de Riz blanchies par l'aminotriazol fixent plus de ^{32}P dans leurs composés organiques que les feuilles vertes, notamment dans les oses-phosphates et les adénosines-phosphates. Par contre, les acides phosphoglycérique et phosphoénolpyruvique restent toujours faiblement marqués.

L'action du 3-amino-1.2.4-triazol sur la croissance et la pigmentation des feuilles de Riz a été étudiée. En présence de la concentration de 1 mg/l de milieu de culture, les jeunes feuilles se développent bien turgescentes, mais leurs teneurs en chlorophylles et caroténoïdes sont réduites respectivement à 4 et 20 % de celles des feuilles vertes témoins. L'intensité photosynthétique de ces feuilles chlorotiques est très diminuée ; par contre l'intensité respiratoire est augmentée de 80 %. L'aminotriazol provoque des phénomènes analogues chez les Chlorelles (1) et les feuilles de Maïs (2). Parallèlement, j'ai constaté dans les feuilles de Riz des plantes traitées une diminution de 50 % environ de la teneur en glucides réducteurs et en saccharose. Ce fait a déjà été observé par Hall et coll. (3) sur des feuilles de Coton.

Afin de préciser le mécanisme d'action de l'aminotriazol, j'ai étudié le métabolisme du ^{32}P, à la lumière, dans les feuilles de Riz traitées.

Les plantes (*Oryza sativa* L., variété Balilla), sont cultivées en serres (25-30° C) sur gravier et milieu nutritif synthétique à pH 4,4, préparé selon la formule (I) d'Hoagland-Arnon [d'après Homes et coll. (4)] pour les macroéléments et selon Arnon (5) pour les oligoéléments. La concentration en fer nécessaire (3,6 mg/l) est fournie par addition d'une solution de sulfate ferreux et d'acide tartrique. L'aminotriazol est ajouté quand les plantes sont âgées de deux mois. Les limbes des feuilles adultes n° 8 comptées à partir de la base, dépigmentées ou vertes (témoins), sont prélevés. Les fragments de la base des limbes, longs de 12 cm, sont seuls utilisés. Ils reçoivent alors le ^{32}P par infiltration sous vide, pendant 5 mn, d'une solution de $^{32}PO_4H_3$ [4 000 μC, dans 200 ml d'eau, ajustés à pH 6 à l'aide de CO_3K_2 (M/2)]. Après plusieurs lavages à l'eau, ils sont disposés dans une enceinte humide et illuminés (5 000 lx) à 25° C, pendant 1, 5, 15 et 30 mn selon les lots.

Après fixation par projection dans l'alcool méthylique à 80 % bouillant pour dénaturer les phosphatases et éviter ainsi l'hydrolyse des esters phosphorylés (6), deux extractions, par l'alcool méthylique à 20 % bouillant, achèvent l'entraînement des composés phosphorylés. Les substances solubles sont séparées par chromatographie sur papier. La radioactivité des éluats

est déterminée. L'identification des différents métabolites a été faite par cochromatographie avec des substances témoins.

Les principaux résultats sont indiqués dans le tableau ci-joint.

Radioactivités en milliers de coups par minute des composés phosphorylés contenus dans 1 g de substance foliaire sèche.

Éclairement : 5 000 lx; température : 25°C; CP tot. : composés phosphorylés totaux. Tm, témoins; AT, sujets traités à l'aminotriazol à la concentration de 1 mg/l. X, ensemble de deux substances non identifiées; (+), traces.

Durée d'éclairement.		CP tot. (somme).	ATP.	ADP.	ODiP.	GMP.	F-6P.	PGA.	PEP.	X.
1 mn.	Tm.......	207	41	14	15	36	39	35	18	9
	AT.......	342	99	25	67	85	45	21	+	+
5 mn.	Tm.......	402	65	17	29	69	55	50	23	94
	AT.......	451	75	43	108	117	79	29	+	+
15 mn.	Tm.......	398	65	18	24	62	77	76	17	59
	AT.......	381	80	44	44	106	77	30	+	+
30 mn.	Tm.......	484	86	16	45	83	67	150	37	+
	AT.......	430	85	34	76	147	52	36	+	+

ATP et ADP, adénosine tri- et diphosphates; F-6P, fructose-6-phosphate; GMP, glucose monophosphate; PEP, acide phosphoénolpyruvique; PGA, acide phosphoglycérique.

Après 1 mn d'illumination, la radioactivité totale des composés organiques, en nombre de coups par minute et par gramme de substance sèche, est plus élevée dans les feuilles chlorotiques que dans les feuilles vertes, mais cette différence s'efface vite avec la durée d'éclairement et disparaît après 15 mn.

La radioactivité des pentoses-phosphates est toujours très faible.

Les oses diphosphates, les hexoses monophosphates et les adénosines-phosphates ont une radioactivité plus forte dans les limbes traités que dans les témoins. L'élévation de la radioactivité par rapport aux témoins est d'autant moins grande que la durée d'illumination est plus longue. Elle est la plus forte pour les oses diphosphates, atteint 300 % environ après 1 ou 5 mn d'éclairement et n'est plus que de 70 % à partir de 30 mn. Pour les glucoses monophosphates, on constate le même fait, bien que légèrement atténué. L'élévation est moins nette pour le fructose-6-phosphate et elle n'existe plus après 15 mn. Pour l'adénosine-triphosphate (ATP), l'élévation d'activité est assez marquée après 1 mn d'éclairement (140 %), mais elle devient minime ou nulle après 5 mn. Par contre, pour l'adénosine-diphosphate (ADP), elle croît rapidement et reste toujours importante.

En pourcentage de la radioactivité totale des composés organiques, les oses diphosphates, les glucoses monophosphates et les adénosines-phosphates sont aussi relativement plus marqués dans les feuilles traitées. Cette élévation diminue d'importance avec la durée d'éclairement, sauf pour les glucoses monophosphates et l'ADP.

Les variations des acides organiques phosphorylés sont très différentes. Dans les feuilles blanches, l'acide phosphoglycérique (PGA) a une radioactivité plus faible que dans les feuilles vertes, et cette diminution s'accentue avec la durée d'illumination (40 % après 1 mn de lumière et 80 % environ après 30 mn). Pour l'acide phosphoénolpyruvique, ainsi que pour deux autres substances non encore identifiées, la radioactivité n'existe plus qu'à l'état de traces chez les feuilles blanches, alors qu'elle est appréciable chez les feuilles vertes.

Dans les feuilles de Riz chlorotiques sous l'action de l'aminotriazol, l'accumulation des oses-phosphates et de l'ATP dans les temps courts d'éclairement montre que :

a. la formation des hexoses phosphates est active;

b. la formation de l'ATP est également intense. La phosphorylation photosynthétique n'est donc pas inhibée. L'aminotriazol se comporte donc à ce point de vue comme le dinitrophénol ([7]).

La faible radioactivité du PGA conduit à penser que l'inhibition du cycle photosynthétique est liée à la diminution de la vitesse de régénération du ribulose-diphosphate, accepteur de CO_2. L'exaltation de l'intensité respiratoire pourrait être due à une consommation accrue de PGA, s'il n'était déficitaire. Il est possible qu'elle soit en relation avec une déviation du métabolisme des pentoses, ce que je me propose d'examiner.

(*) Séance du 20 mars 1961.

([1]) E. GUÉRIN-DUMARTRAIT, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3044.

([2]) C. G. MC WHORTER et W. K. PORTER, *Weeds*, 8, 1960, p. 29-38.

([3]) W. C. HALL, S. P. JOHNSON et C. L. LEINWEBER, *Texas Agr. Expt. Sta. Bull.*, 789, 1954.

([4]) M. V. HOMES, J. R. ANSIAUX et G. VAN SCHOOR, *Aquiculture*, Laconti, Bruxelles, 1953, p. 44-50.

([5]) D. I. ARNON, *Amer. J. Bot.*, 25, 1938, p. 322-325.

([6]) A. A. BENSON, *in* K. PAECH et M. V. TRACEY, *Modern methods of plant analysis*, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 2, 1955, p. 113-144.

([7]) J. S. C. WESSELS, *Biochim. Biophys. Acta*, 36, 1959, p. 264-265.

(*Laboratoire de Photosynthèse du C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

ZOOLOGIE. — *Sur l'existence d'une phase de parasitisme interne chez l'Isopode* Ancyroniscus bonnieri *Caullery et Mesnil, de la famille des Cabiropsidæ.* Note (*) de M. **Roland Bourdon**, présentée par M. Louis Fage.

Caullery et Mesnil (1920) [1] ont fait connaître un nouvel Épicaride de la famille des Cabiropsidæ, parasite de l'Isopode *Dynamene bidentata* Montagu. La fréquence d'infestation élevée leur permit de réunir de nombreux spécimens qu'ils étudièrent surtout du point de vue anatomique, mais dont ils tirèrent également quelques données sur la biologie de l'espèce. Aucun cryptoniscien ou stade succédant immédiatement à la fixation n'a été vu par ces deux auteurs. Cependant, ils trouvèrent dans leurs coupes la portion postérieure de l'exuvie d'une larve à l'intérieur d'un *Dynamene* présentant une femelle externe, ce qui les amena à émettre l'hypothèse que le cryptoniscien pénètre entièrement dans le Sphérome, émerge par son thorax dans la cavité incubatrice de l'hôte, à l'endroit où se trouve le parasite adulte et effectue alors sa mue. Ainsi s'expliquerait la présence dans le corps de l'Isopode de la partie abdominale de l'exuvie du parasite.

Ayant eu l'occasion de nous procurer des *Ancyroniscus bonnieri* sur le même hôte à Roscoff [2] où le parasitisme atteint un taux de 35 % chez les femelles adultes, nous ferons, dans cette Note préliminaire, quelques remarques relatives à l'éthologie du parasite. Nos observations, fondées sur l'examen d'un grand nombre d'individus, montrent d'abord que la fixation s'effectue d'une façon toute différente.

L'Épicaride pénètre bien en entier à l'intérieur de l'hôte sous la forme cryptoniscienne, mais il ne gagne pas immédiatement sa position définitive. La métamorphose en femelle juvénile se produit dans la cavité cœlomique de *Dynamene*. Les jeunes stades internes trouvés à plusieurs reprises à demi dégagés de leur enveloppe larvaire ne laissent aucun doute à ce sujet. On rencontre fréquemment ces femelles juvéniles. Leur aspect morphologique, qui se rapproche de plus en plus de la forme externe en même temps que s'accroissent leurs dimensions, indique que l'évolution des *Ancyroniscus* est interne. La sortie de la partie thoracique à travers la paroi abdominale de l'hôte ne se fait qu'au moment où le stade adulte est atteint, permettant alors la reproduction du parasite caractérisé par l'énorme expansion de ses ovaires.

Il est fréquent de trouver, auprès d'un jeune stade interne, un fragment ou les deux parties séparées de son exuvie. La mue s'effectue bien en deux temps, la moitié antérieure du cryptoniscien étant rejetée la première. La place occupée par les femelles juvéniles est très variable et sans doute indifférente; elles sont peut-être un peu plus nombreuses dans le céphalon ou sous les branchies des Isopodes. A proprement parler, il ne s'agit pas

d'une fixation : la larve ou les stades internes ne demeurent pas indéfiniment dans la même position. Ils peuvent se déplacer dans le corps de l'hôte comme le prouve la présence de l'exuvie en un endroit éloigné du parasite adulte.

En règle générale, l'hôte ne porte qu'un seul *Ancyroniscus.* Mais un *Dynamene* peut contenir deux, trois ou même quatre parasites internes. Une fois sur trois, un *Dynamene* parasité contient plus d'un parasite. Étant donné la rareté avec laquelle on observe deux parasites adultes sur le même hôte, il est probable que l'évolution des plus jeunes femelles juvéniles est inhibée dès qu'un des *Ancyroniscus* devient externe.

La métamorphose du cryptoniscien donne naissance à une sorte de larve allongée qui ne présente plus que de vagues annulations superficielles et qui a perdu la plupart de ses appendices, sauf les deux premières paires de péréiopodes et les pièces buccales. La morphologie des premiers stades d'*Ancyroniscus bonnieri*, dont l'étude détaillée sera donnée ultérieurement, et la phase de parasitisme interne permettent de rapprocher les Cabiropsidæ des Liriopsidæ. Caullery (1908) (³) a montré en effet que si chez *Danalia curvata* Fraisse la larve cryptoniscienne se fixe sur l'hôte sans entrer, chez *Liriopsis monophtalma* Fraisse, la larve cryptoniscienne passe par un stade interne très court au cours duquel elle mue. La jeune larve poursuit alors son développement dans la cavité incubatrice de l'hôte. Enfin, Veillet (1945) (⁴) a constaté que chez *Danalia ypsilon* Smith la larve cryptoniscienne passe aussi par un stade interne au cours duquel elle mue et devient externe après une mue de l'hôte. Toutes ces observations montrent donc que les Cryptoniscinæ forment un groupe naturel.

Les Cryptonisciens internes et les femelles juvéniles se rencontrent principalement dans des hôtes venant de pondre. Cependant, les larves cryptonisciennes peuvent pénétrer dans des *Dynamene* n'ayant pas encore pondu ou dont les embryons viennent d'être libérés. De plus, si la majorité des parasites externes ou incubant s'observent sur des hôtes post-ovigères, à deux reprises, la présence de parasites adultes arrivés à maturité a été constatée sur deux hôtes pré-ovigères. Ces observations ne concordent pas avec les résultats de Caullery et Mesnil qui concluaient qu'*Ancyroniscus* se nourrit uniquement des œufs de son hôte. Ce genre de nutrition, unique chez les Épicarides, pouvait seul expliquer le développement démesuré de la femelle externe dans les conditions de fixation supposées par ces auteurs. L'existence d'une phase de parasitisme interne et les observations précédentes remettent en question le problème qu'on pensait définitivement résolu.

(*) Séance du 20 mars 1961.

(¹) M. Caullery et F. Mesnil, *Bull. Biol. Fr. Belg.*, 53, fasc. 4, 1920, p. 1-36.

(²) M. A. Cantacuzène nous a signalé la présence de l'espèce à Roscoff.

(³) M. Caullery, *Mitt. Zool. Stat. Neapel*, 18, 1908, p. 583-643.

(⁴) A. Veillet, *Arch. Inst. Océan*, 22, 1945, p. 193-341.

ENTOMOLOGIE. — *Comparaison et interprétation des papilles génitales femelles des Diploures*. Note (*) de M. **Jean Pagés**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

J'ai décrit dans une Note précédente [1] les papilles génitales mâle et femelle des *Projapygidæ* et j'ai montré que l'observation de celle de la femelle se révèle particulièrement intéressante puisqu'elle permet de connaître à coup sûr le sexe de l'individu examiné.

Je me propose ici de comparer entre elles les papilles génitales femelles des diverses familles de Diploures [2] et d'en tirer des conclusions phylogéniques.

Les papilles femelles sont assez uniformes et montrent fort peu de variations à l'intérieur d'une même famille; leur aspect peut se schématiser ainsi : typiquement un mamelon saillant entre les 8ᵉ et 9ᵉ urites; à son sommet le gonopore entouré de quatre lobes, deux antérieurs et deux postérieurs; ces diverses régions portent des phanères variés et en particulier, entre les lobes et l'insertion de la papille, un groupe de minuscules soies dénommées « glandulaires » par Silvestri et moi-même mais que je considère maintenant comme sensorielles.

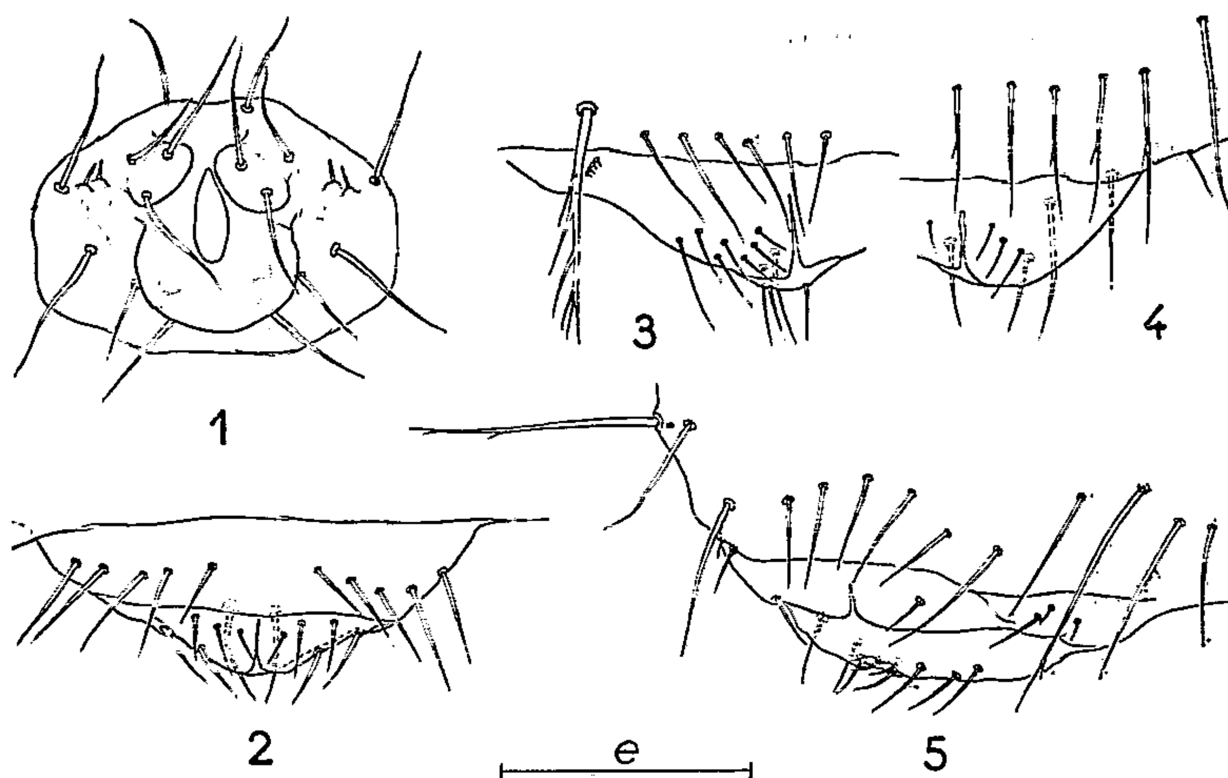
Ce schéma se retrouve presque intégralement chez les *Japygidæ* et les *Parajapygidæ*; tout au plus note-t-on une coalescence plus ou moins grande des lobes postérieurs, qui finissent par être entièrement confondus dans la deuxième de ces familles (*fig.* 1).

Chez les *Rhabdura* l'assimilation d'une papille à ce schéma n'est pas immédiate et peut conduire à des conclusions erronées. Avant de donner mon interprétation de la papille génitale femelle des diverses familles de ce sous-ordre, je décrirai sommairement celle des *Anajapygidæ*, *Campodeidæ* et *Procampodeidæ*, afin de permettre leur comparaison avec celle des *Projapygidæ*.

A. *Anajapygidæ* (*fig.* 2). — Une « base » montrant une face antérieure avec trois à six paires de soies, deux lobes antérieurs pourvus chacun de deux à quatre soies disposées transversalement, un peu plus courtes que les précédentes et latéralement deux soies un peu plus longues. Le lobe postérieur, sans phanère, prolonge directement la base; à la limite entre la base et la face postérieure du lobe postérieur, deux soies submédianes, robustes, arquées vers la ligne médiane. Je n'ai jamais pu déceler de sensilles latéraux.

B. *Campodeidæ* (*fig.* 3 et 4). — La papille, supposée saillante sous l'abdomen, se montre formée de trois lobes, un postérieur triangulaire à sommet arrondi, recouvert exactement par deux antérieurs s'affrontant sur

la ligne médiane. Ces derniers portent chacun un nombre variable de phanères de tailles diverses, mais dont deux ou trois, alignés transversalement, semblent assez constants; le lobe postérieur est pourvu, sur sa face postérieure, de deux rangées irrégulières, sensiblement longitudinales, de soies. A la limite papille-8e urosternite se tient un groupe de minuscules sensilles; entre la papille et les macrochètes postérieurs du sternite une rangée plus ou moins régulière de soies identiques à celles recouvrant le reste de l'urite. Chez les *Lepidocampinæ*, on note les différences suivantes : 1° chez les *Lepidocampa* s. str. un phanère (parfois deux, exceptionnellement trois), grêle, assez long, type sensille sétiforme sur la région latéro-



Papille génitale femelle de : 1. *Parajapyx* sp., $e = 75\ \mu$; 2. *Anajapyx vesiculosus* Silvestri, $e = 50\ \mu$; 3. *Campodea* sp., $e = 100\ \mu$; 4. *Lepidocampa* s., str., $e = 100\ \mu$; 5. *Procampodea macswaini* Condé et Pagés, $e = 50\ \mu$.

sternale de la papille; dans le sous-genre *Paracampa* un phanère court, subconique, épais, au même emplacement (B. Conde, *in litt.*); 2° les soies en arrière des macrochètes postérieurs dessinent une rangée d'autant plus nette que ce sont pratiquement les seuls phanères sétiformes de l'urosternite.

C. *Procampodeidæ* (*fig.* 5). — La papille est fort peu saillante, de même type que celle des *Campodeidæ*; les lobes antérieurs montrent chacun deux soies assez longues et dans leur angle latéral deux minuscules sensilles obtus; le lobe postérieur possède neuf soies longues; les soies postérieures de l'urosternite huit sont disposées sur un demi-cercle en avant de la papille.

La comparaison des descriptions précédentes me semble permettre d'interpréter la papille femelle des *Projapygidæ* comme dérivant, par réduction des lobes portés par la base, de celle des *Anajapygidæ*. De même celle des *Campodeidæ* et *Procampodeidæ* s'est réduite aux lobes de celle des *Anajapygidæ*. La rangée de soies postérieures de l'urite huit des

Campodeidæ et des *Procampodeidæ* correspondrait à la base de la papille de l'*Anajapyx* femelle; la position des sensilles latéraux semble venir confirmer cette interprétation.

On retrouve encore une fois l'opposition qui existe entre *Anajapygidæ* et *Projapygidæ*, d'une part, et *Campodeidæ* et *Procampodeidæ*, d'autre part, justifiant la division des *Rhabdura* en deux superfamilles : *Projapygoidea* Pagés et *Campodeoidea* Ewing (emend. Pagés). La condition primitive d'*Anajapyx* s'affirme de plus en plus (4).

(*) Séance du 20 mars 1961.

(1) J. PAGÉS, *Comptes rendus*, 262, 1961, p. 1200.

(2) Jusqu'en 1948 les Diploures comprenaient les familles des *Campodeidæ*, *Projapygidæ* et *Japygidæ*. A cette date F. Silvestri (3) fonde la famille des *Procampodeidæ* pour le genre *Procampodea* qu'il retire des *Campodeidæ*. Je crois avoir démontré en 1959 (4) qu'il fallait créer la famille des *Anajapygidæ* avec le seul genre *Anajapyx*, rangé auparavant avec les *Projapygidæ* et isoler les genres *Parajapyx* et *Ectasjapyx* des autres *Japygidæ* dans une famille des *Parajapygidæ*; je répartis ces six familles en deux sous-ordres : *Rhabdura* groupant les *Anajapygidæ*, *Projapygidæ*, *Campodeidæ* et *Procampodeidæ*, toutes à cerques segmentés et *Dicellurata* réunissant les *Japygidæ* et *Parajapygidæ* à cerques transformés en forceps.

(3) F. SILVESTRI, *Boll. Zool.*, Torino, 15, 1948, p. 19-24.

(4) J. PAGÉS, *Trav. Lab. Zool. Dijon*, n° 26, 1959, 27 pages.

(*Laboratoire de Biologie animale, Faculté des Sciences, Dijon.*)

ANATOMIE. — *Comment concevoir le rocher des Mammifères ?*

Note (*) de MM. **Antoine Delattre** et **Raphaël Fenart**, présentée par M. Robert Courrier.

L'os pétreux des Mammifères est constitué par un pallium évoluant autour du bloc labyrinthique, en partie fixe (C. S. C. horizontal) et dont le reste tourne sur place autour de l' « axe vestibien ».

Malgré les aspects très divers présentés par le rocher des Mammifères, dont l'étude *a priori* s'avère difficile, une uniformité de plan existe. La morphologie de cet os subit, au cours de l'évolution phylogénique, une série de transformations, toutes liées à la grande loi de la rotation de l'arrière-crâne autour de l'axe vestibien de Pérez. Cette rotation est commandée par les relations entre le labyrinthe et le cosmos (la pesanteur), au cours de l'avènement de la station debout. Pendant cette évolution, le rocher modifie sa forme, sa taille, son volume et la position réciproque de ses éléments, autour des formations labyrinthiques primitives.

Des considérations phylogéniques et ontogéniques nous ont permis de montrer que l'os pétreux pouvait être scindé en trois parties à signification évolutive différente.

La première partie est remarquablement fixe dans sa direction : c'est l'ensemble formé par les canaux semi-circulaires : horizontal (h) et supérieur (s). Leurs rapports sont immuables et c'est relativement à eux, que le reste du rocher doit être considéré.

La seconde partie est le reste du labyrinthe, c'est-à-dire : la cochlée (c), le vestibule (v) et le canal semi-circulaire postérieur (p); c'est un ensemble mobile qui tourne sur place (dans un plan parallèle au plan sagittal), autour de l'axe vestibien (a. v.). Cette partie est entraînée par la traction effectuée sur le canal semi-circulaire postérieur, par l'apophyse jugulaire de l'occipital (par l'intermédiaire de la facette jugulaire pétreuse) (f. j.). A son tour, la seconde partie entraîne des éléments comme : le fond du conduit auditif interne, la première portion du facial intra-pétreux, etc.

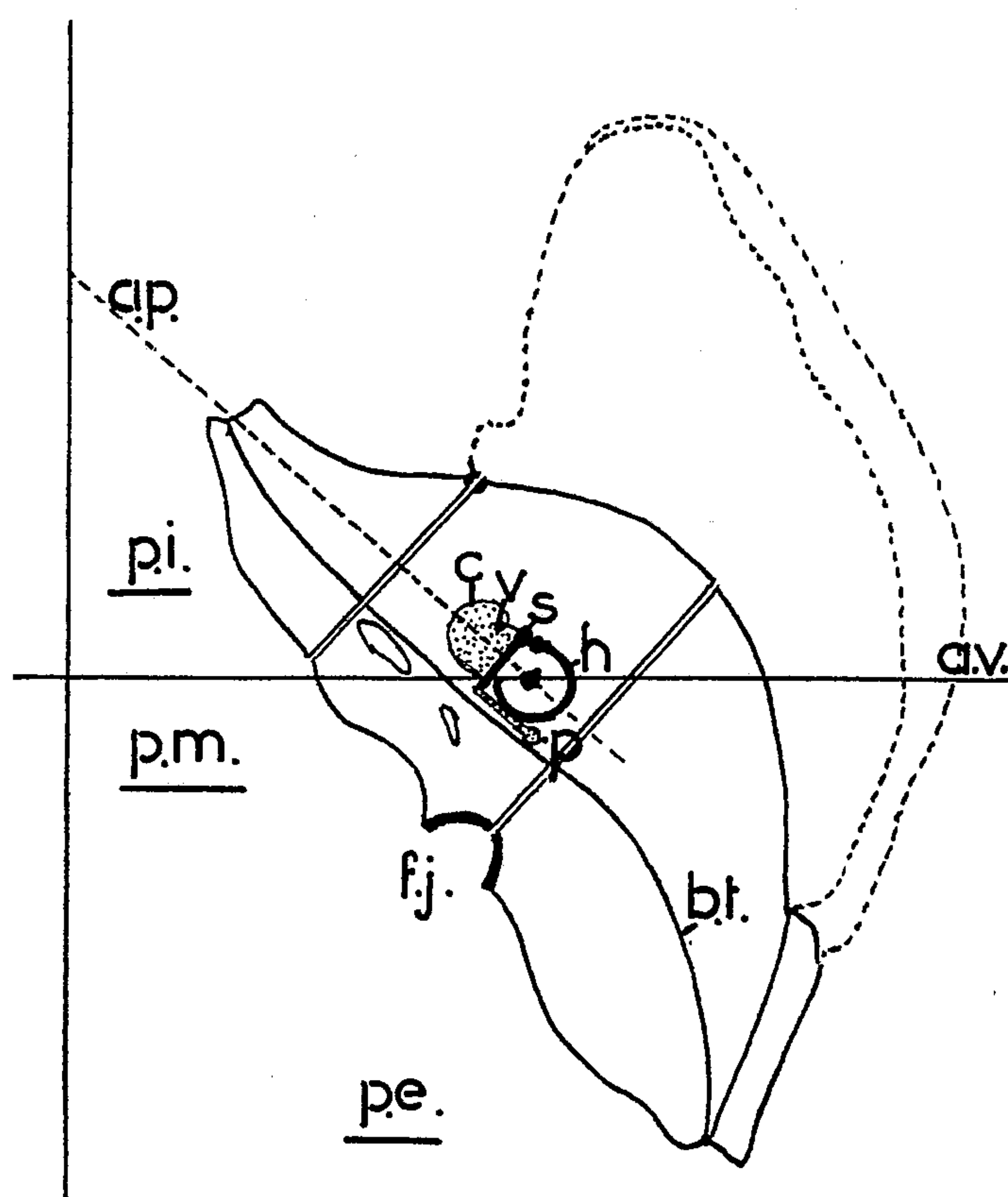
Les deux premières parties, c'est-à-dire l'ensemble du labyrinthe, forment en quelque sorte, un « noyau résistant » dans le rocher, par rapport auquel va évoluer la troisième partie. Le labyrinthe est donc un élément archaïque, physiologiquement essentiel de l'os pétreux, susceptible de présenter, dans la phylogénèse, des déformations par rotation de la deuxième partie sur la première.

La troisième partie enveloppe les précédentes et peut prendre par rapport à celles-ci des proportions très grandes, c'est ce qu'on pourrait appeler le « pallium », c'est la coque extérieure, directement visible, du rocher. Elle se présente comme une pyramide : « la pyramide pétreuse », couchée,

avec un sommet interne et une base externe. Elle est quadrangulaire et peut offrir de nombreux aspects évolutifs. Au cours de la phylogénèse, le pallium présente deux modifications notables : il acquiert des parties nouvelles et il tourne vers l'arrière en se déformant.

Le pallium des Primates et de l'Homme, chez lequel il est le plus complet, peut être divisé à son tour en trois tronçons :

La portion moyenne (p. m.), la plus ancienne, enrobe le noyau résistant, c'est-à-dire le labyrinthe, autour duquel et par rapport auquel il a tourné.



Ce mouvement entraîne un enfouissement des éléments au fond du conduit auditif interne en lui donnant une certaine profondeur et il transforme la *fossa subarcuata* en canal pétro-mastoïdien. Il modifie aussi la forme et la direction des aqueducs du vertibule et du limaçon. Cette portion moyenne existe seule chez les Mammifères quadrupèdes et contient la « partie noble » du rocher avec tous ses conduits et ses orifices. La facette jugulaire ou ce qui en tient lieu chez les quadrupèdes, en fait partie, et la limite en arrière.

La portion externe (p. e.) du pallium est phylogénétiquement nouvelle, et typique des Primates et de l'Homme. Elle prend naissance en dehors du tronçon précédent, et n'intéresse que les faces pétreuses séparées par le bord (b. t.) d'insertion de la tente du cervelet (faces pré- et rétro-ten-

toriale). Cette portion nouvelle correspondra essentiellement à une partie importante du *tegmen tympani* et à la région mastoïdienne du rocher, qui s'est extériorisée sur les faces latérales du crâne, à mesure de sa croissance. C'est sur cette surface externe nouvelle que peut se développer une apophyse mastoïde.

La portion interne (p. i.), enfin, naît en dedans de la partie moyenne; c'est la pointe, ou apex du rocher, qui se développe, s'allonge et se relève en « habillant » d'os l'axe pétreux (a. p.) (c'est-à-dire la perpendiculaire au plan du canal semi-circulaire antérieur, menée au milieu de la boucle de celui-ci).

Sa génèse est en relation avec le grand développement pris, à partir des Primates, par la carotide interne, et l'emplacement laissé libre par l'écartement bi-pétreux. Cet écartement accompagne la brisure de la base du crâne, et la tendance de celui-ci à équilibrer ses diamètres.

Les transformations évolutives du rocher apparaissent donc comme dépendant :

1° des forces de traction appliquées sur sa base, au niveau de la surface articulaire pétro-occipitale, qui est devenue chez l'Homme la facette jugulaire du rocher;

2° des forces de traction appliquées sur son bord d'insertion de la tente du cervelet, amenant l'extériorisation de la portion mastoïdienne, et

3° des forces provoquées par l'élargissement du crâne, allant de pair avec la diminution du diamètre antéro-postérieur, et avec l'augmentation du volume cérébral.

(*) Séance du 20 mars 1961.

(*Laboratoire de Crâniologie comparée*, 56, *rue du Port*, *Lille*.)

PHYSIOLOGIE. — *Influence de la température et des facteurs endocrines dans la glycorégulation chez* Viperaaspis. *Rôle de l'adrénaline.* Note (*) de MM. **René Agid, Raymond Duguy**, Mme **Micheline Martoja** et M. **Hubert Saint-Girons**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

La glycémie de la Vipère à jeun est en rapport assez étroite avec la température, mais sa régulation se fait à des niveaux différents selon le stade du cycle annuel. L'examen systématique des glandes endocrines montre que, chez la Vipère en latence hibernale, seul le tissu adrénal présente des modifications d'activité parallèles aux variations de la glycémie de base. La sécrétion d'adrénaline semble donc influencer dans une large mesure le niveau glycémique et l'hibernation.

On sait de longue date que la glycémie des Vertébrés pœcilothermes est basse et variable ([1]), ([2]), ([3]); toutefois, les observations sur les Serpents sont rares et contradictoires ([4]), ([5]), ([6]). Les résultats de 62 dosages, effectués sur des Vipères vivant dans des conditions naturelles, montrent que la glycémie atteint des valeurs comprises entre 5 et 10 mmg % en décembre, s'élève à 20 mmg % en janvier, avant la fin de l'hibernation, est irrégulière et comprise entre 20 et 55 mmg % durant la période active, reste élevée mais redevient régulière (29 à 34 mmg %) en octobre, peu avant l'hibernation. Les taux moyens sont de 7 en décembre, 20 en janvier, 27 en mars-avril, 29 en juin, 40 en août-septembre et 32 en octobre.

Les variations de la glycémie pendant la période active résultent de l'interférence de plusieurs facteurs. Nous n'avons pu, sur des animaux capturés dans la nature et dont les antécédents étaient inconnus, évaluer l'influence respective du réchauffement diurne et de l'état alimentaire. Signalons simplement qu'au cours du jeûne, la glycémie ne baisse de façon sensible qu'après disparition complète des corps gras et seulement lorsque les réserves de glycogène hépatique descendent au-dessous de 300 à 400 mmg %, ce qui demande plusieurs mois à une température voisine de 20° C.

Une série d'expériences a été tentée pour mettre en évidence le rôle direct de la température, sur 31 mâles à jeun, avec les résultats suivants :

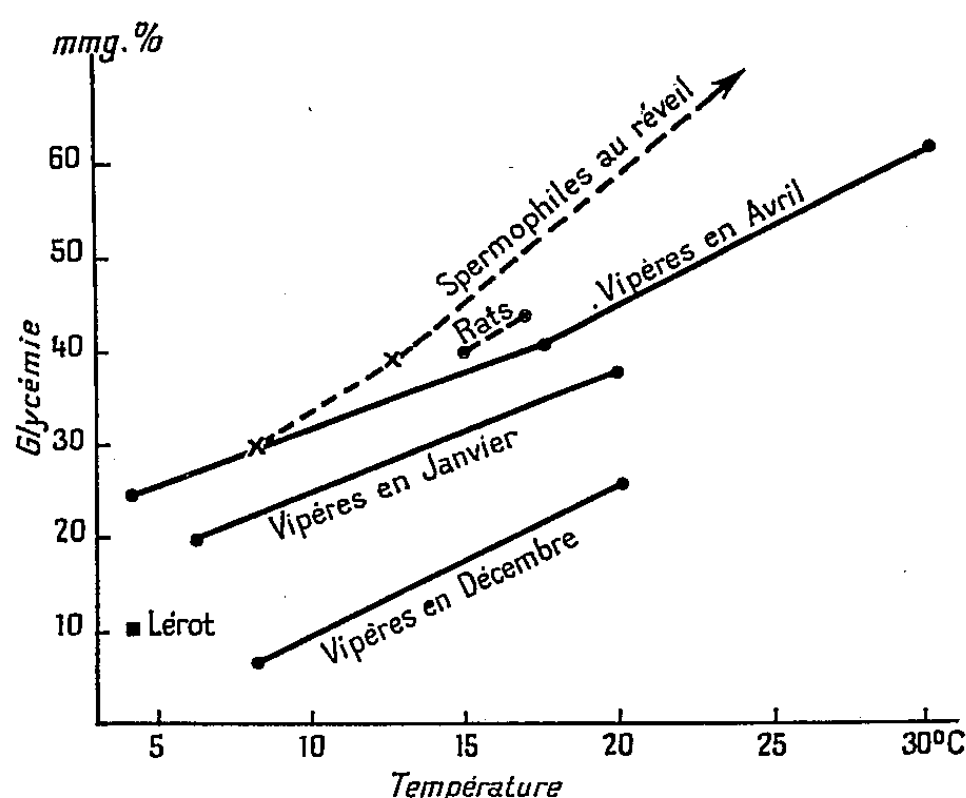
— une augmentation de température de 10 à 20° C produit des effets notables sur la glycémie en quelques heures et le nouvel équilibre est atteint en moins de 2 jours;

— à une augmentation de la température de 10° correspond une augmentation moyenne de la glycémie d'environ 15 mmg %;

— toutefois, pour une température donnée, le niveau glycémique se stabilise à des valeurs différentes selon le stade du cycle annuel. A 8° C, il est de 7 mmg % en décembre, 22 en janvier, 30 en avril et 28 en octobre.

Cette dernière constatation suggère l'action d'un ou plusieurs facteurs intrinsèques. L'exploration systématique des glandes endocrines, chez

Vipera aspis, montre que pendant toute l'hibernation la thyroïde, l'interrénale et l'hypophyse (à l'exception des cellules gonadotropes LH chez les mâles et gonadotropes FSH chez les femelles) sont au repos. Le pancréas endocrine, dont les variations estivales en rapport avec la digestion étaient importantes, se modifie peu. Tout au plus peut-on noter, parmi les cellules β, une légère augmentation du pourcentage des éléments de petite taille, fortement chargés de grains de sécrétion et donc au repos. Le rapport cellules β/cellules α ne change pas. La seule glande endocrine dont l'activité, très faible ou nulle en décembre, reprend dès le mois de janvier, est le tissu adrénal. Ses deux catégories cellulaires, faciles à identifier chez les Serpents (cellules rhagiochromes, sécrétant la noradrénaline et



Influence de la température sur la glycémie,
chez *Vipera aspis* et quelques Mammifères hibernants ou en hypothermie prolongée.

cellules hagiochromes, sécrétant l'adrénaline), sont petites et fortement chargées de grains de sécrétion en novembre et décembre. On constate à leur niveau, en janvier et février, une dégranulation intense, bientôt suivie d'hypertrophie cellulaire. A la fin de mars apparaissent de petites vacuoles, caractéristiques d'une forte activité continue. Celle-ci diminue progressivement jusqu'en juillet, où l'on retrouve les petites cellules chromophiles de l'hibernation. Cependant, quelques éléments présentent encore de petites vacuoles. Une deuxième période d'activité s'étend de la fin d'août au début d'octobre mais, dès le milieu de ce mois, le repos à peu près complet est atteint.

Une relation assez stricte entre la température et la glycémie semble un phénomène général chez les Vertébrés, puisqu'elle a été signalée chez les Mammifères hibernants ([7]), ([8]). Nous l'avons retrouvée chez le Lérot, au cours d'expériences préliminaires, et même chez des Rats en hypothermie prolongée. Comme le montre la figure, tous ces résultats correspondent parfaitement aux données fournies par les Vipères.

Certains auteurs expliquent l'hypoglycémie hivernale des Vertébrés pœcilothermes et des Mammifères hibernants par une hyperactivité du pancréas endocrine. Ce ne peut être le cas chez *Vipera aspis*, l'aspect histologique des îlots de Langerhans montrant plutôt une légère involution des cellules pendant l'hiver. Une sécrétion accrue d'insuline n'est d'ailleurs pas nécessaire pour expliquer un niveau anormalement bas de la glycémie. Miahle (9) a montré qu'après ablation de la totalité du pancréas, le Canard présente une hypoglycémie rapidement mortelle. L'un de nous a constaté, avec Miahle (10), que chez le Rat dépancréaté le taux en glycogène du foie augmentait à jeun. Dans ces deux cas, l'explication envisagée était la suppression de l'hormone antagoniste de l'insuline, le glucagon.

En ce qui concerne les Vipères, l'étude de la surrénale suggère que l'adrénaline, hormone hyperglycémiante, joue un rôle essentiel dans la régulation de la glycémie hivernale, dont le taux est en relation étroite avec l'activité du tissu adrénal. Dès 1896, Dubois (11) avait montré que la section des splanchniques chez la Marmotte hibernante entraînait l'hypoglycémie au cours du réveil et un travail récent de Suomalainen (12) montre, chez le Hérisson, des taux de la surrénale en adrénaline plus élevés en hiver qu'au printemps, ce qui correspond à une hypoactivité de la glande pendant l'hibernation. De nombreux résultats contradictoires sur l'évolution du tissu adrénal chez les Mammifères sont probablement dus à ce que la fréquence des réveils chez les hibernants varie selon les espèces et les conditions expérimentales.

En conclusion, si la température joue un rôle important dans la régulation glycémique chez les pœcilothermes et les homéothermes hibernants, son niveau de base chez les animaux à jeun dépendrait surtout de la sécrétion d'adrénaline. Celle-ci serait responsable, chez *Vipera aspis*, de l'élévation glycémique constatée dès le mois de janvier et aussi, probablement, de la fin de la latence hibernale.

(*) Séance du 20 mars 1961.

(1) G. AHLGREN, *C. R. Soc. Biol.*, 90, 1924, p. 1345.
(2) S. BESSON, *C. R. Soc. Biol.*, 139, 1945, p. 338.
(3) K. E. HUTTON et G. J. GOODNIGHT, *Phys. Zool.*, 30, 1957, p. 198.
(4) S. M. LUCK et L. KEELER, *J. Biol. Chem.*, 82, 1929, p. 703.
(5) K. E. HUTTON, *J. Cell. Comp. Phys.*, 52, 1958, p. 319.
(6) G. DASTUGUE et M. JOY, *C. R. Soc. Phys. Biol.*, 67, 1943, p. 61.
(7) C. KAYSER, *R. Canad. Biol.*, 16, 1957, p. 303.
(8) R. AGID et V. POPOVIC, *J. Physiol.* (Paris), 49, 1957, p. 7.
(9) P. MIAHLE, *Thèse de Sciences*, Paris, 1958.
(10) R. AGID et P. MIAHLE, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3036.
(11) DUBOIS, 1896, cité d'après Kayser, 1957.
(12) P. SUOMALAINEN et V. UUSPÄÄ, *Nature* (G. B.), 182, 1958, p. 1500.

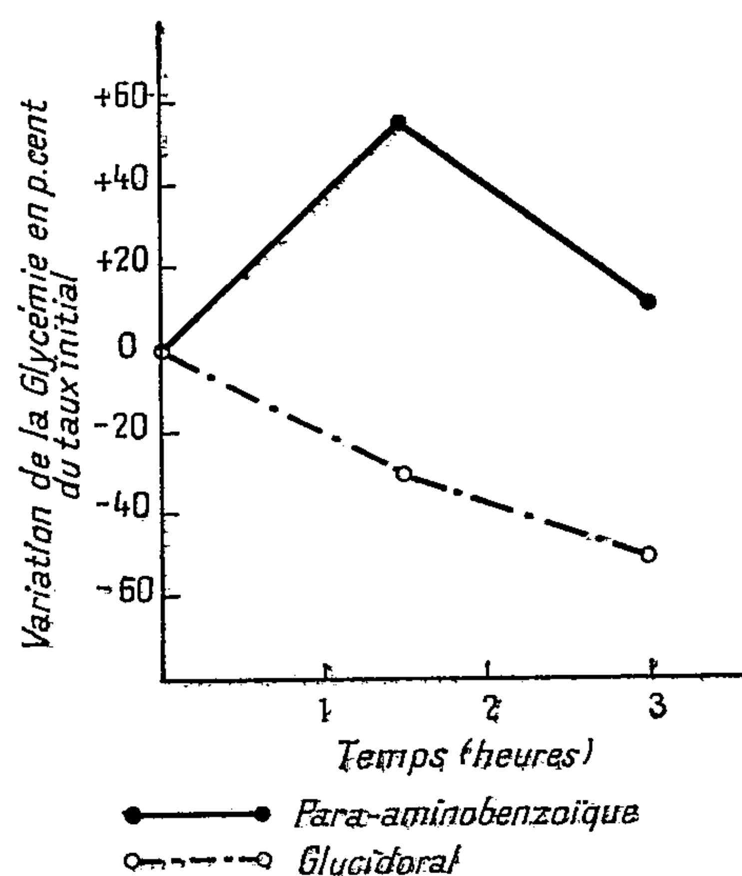
(*Institut de Biologie,*
Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés,
Laboratoire d'Anatomie et d'Histologie comparée, Paris.)

PHYSIOLOGIE. — *Mécanisme d'action des sulfamides hypoglycémiants : Action de l'acide paraaminobenzoïque sur la glycémie.* Note (*) de MM. **Daniel Zagury** et **Jean Ghata**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Pour expliquer le mécanisme de l'action hypoglycémiante de certains sulfamides à radical chimique paraaminobenzoïque (PAB), nous avons procédé aux expériences suivantes :

A un premier lot de rats âgés de trois mois, appartenant à la souche PWG et fournis par le Centre d'Élevage du C. N. R. S. à Gif-sur-Yvette, mis à jeun la veille, nous avons administré par voie buccale des doses d'acide paraaminobenzoïque de 3 g $\pm$ 0,10 par kilogramme d'animal, dose éloignée de la dose toxique [DL_{50} = 6 g/kg, Scott et coll. (1), Alcone et coll. (2)]. Nous avons mesuré la glycémie de ces rats au moment de l'ingestion, 1 h 30 mn et 3 h après, par la microméthode de Hoffmann avec l'auto-analyseur « Technicon ».

Alors que les rats témoins, ayant reçu la solution sans PAB, ne présentent aucune modification, statistiquement valable, du taux de leur glycémie, les rats traités montrent une augmentation moyenne de la glycémie de 56 % au bout de 1 h 30 mn. Les glycémies mesurées 3 h après l'ingestion montrent une augmentation légère qui n'est cependant pas significative.



Action de l'acide paraaminobenzoïque et du glucidoral sur la glycémie de rats adultes.

De même, l'administration de PAB par voie parentérale (I. P.) n'a pas été suivie dans nos conditions d'expérience de modification du taux de la glycémie.

Dans une deuxième série d'expériences, nous avons administré per os des sulfamides (400 mg de glucidoral par kilogramme véhiculé dans de la méthylcellulose) puis du PAB.

Alors que les animaux témoins ayant reçu des sulfamides présentent une hypoglycémie de 50 %, 3 h après l'ingestion, les animaux ayant reçu en plus du PAB ne présentent pas d'hypoglycémie.

Ces résultats paraissent nous autoriser à dire que le PAB, dans certaines conditions d'administration (voie digestive à des doses de 2 à 4 g/kg) a un effet hyperglycémiant. L'optimum d'action se situe 1 h 30 mn après l'ingestion. Cette action hyperglycémiante du PAB exogène semble s'opposer à l'action hypoglycémiante des sulfamides.

(*) Séance du 20 mars 1961.

(1) C. C. Scott et Robbins, *Proc. Soc. Expl. Biol. med.*, 49, 1942, p. 184.

(2) Alcone, E. Man et J. M. Stelle, *Proc. Soc. Expl. Biol. med.*, 53, 1943, p. 47.

PHYSIOLOGIE. — *Étude du contrôle de la fréquence cardiaque et de la ventilation au cours des exercices passif et actif chez l'Homme.* Note (*) de M. **Pierre Dejours**, Mmes **Yvette Bechtel-Labrousse** et **Jeanne Raynaud**, présentée par M. Léon Binet.

La mobilisation passive des membres chez l'animal et chez l'Homme (1) (2) (3), ainsi que la stimulation électrique de certaines fibres proprioceptives musculaires chez le Chat (4), (5), provoquent une augmentation immédiate de la ventilation accompagnée de réactions circulatoires. On a conclu de ces expériences que certains mécanorécepteurs sont excités au cours du mouvement et que leur stimulation entraîne par voie réflexe une augmentation de la ventilation et de la fréquence cardiaque. Cependant les mouvements passifs ou actifs peuvent provoquer un changement concomitant du régime des pressions hydrostatiques du sang; or ces variations de pression pourraient modifier la stimulation de certains barorécepteurs et ainsi, par voie réflexe, entraîner des réactions circulatoires et ventilatoires. Par conséquent on n'est autorisé à conclure à l'origine exclusivement proprioceptive de ces réactions au mouvement passif que si le mécanisme précédent est mis hors de cause.

Dans cette étude, une éventuelle action d'un changement de régime des pressions a été éliminée par le blocage de la circulation. On a comparé les effets ventilatoires et circulatoires immédiats observés au début d'une mobilisation passive (ainsi que d'un exercice naturel volontaire) dans deux circonstances : circulation libre dans les membres, circulation bloquée par garrottage. Dans l'expérience A, il s'agit de mouvements de la jambe sur la cuisse, les garrots étant placés sur la partie haute des cuisses; néanmoins dans ce cas, au cours des épreuves sous ischémie, une partie des muscles mobilisés est sus-jacente aux garrots. Aussi, afin d'exclure complètement la circulation dans les territoires mobilisés, on a réalisé les expériences du type B, consistant en un mouvement du pied sur la jambe, les garrots étant également placés sur la partie supérieure des cuisses.

Dans des expériences témoins consistant en un attouchement alternatif de la peau des membres inférieurs, évitant toute mobilisation, aucun changement ventilatoire ou circulatoire n'est observé.

Résultats. — Que la circulation soit normale ou exclue, les mouvements passifs comme les mouvements actifs sont accompagnés d'une augmentation immédiate de la ventilation et de la fréquence cardiaque. Dans tous les cas, les effets ventilatoires et circulatoires observés d'une part avec une circulation normale, d'autre part sous ischémie, sont voisins.

Les réactions ventilatoires et circulatoires au cours de la mobilisation passive sont d'origine exclusivement proprioceptive; en ce qui concerne

Ventilation et fréquence cardiaque au début de l'exercice musculaire volontaire et des mouvements passifs des membres inférieurs, la circulation étant libre ou bloquée.

				Réf.	Test.	Δ.	σ_{Δ}.	*n*.
A.	Circulation libre.	MA.	$\dot{V}$.....	7,3	12,3	+ 5,0	0,4	29
			f.....	12,3	17,5	+ 5,2	0,6	–
			FC...	73,6	85,5	+11,9	1,5	–
		MP.	$\dot{V}$.....	7,3	11,4	+ 4,1	0,3	30
			f.....	12,1	17,2	+ 5,1	0,5	–
			FC...	73,9	78,4	+ 4,5	0,8	–
	Circulation bloquée.	MA.	$\dot{V}$.....	7,3	12,3	+ 5,0	0,3	30
			f.....	12,2	17,3	+ 5,1	0,5	–
			FC...	72,1	81,7	+ 9,6	1,3	–
		MP.	$\dot{V}$.....	7,4	11,0	+ 3,6	0,2	30
			f.....	11,9	16,5	+ 4,6	0,4	–
			FC...	72,1	75,9	+ 3,8	0,7	–
B.	Circulation libre.	MA.	$\dot{V}$.....	5,9	7,5	+ 1,6	0,3	12
			f.....	6,1	6,8	+ 0,7	0,2	–
			FC...	74,9	79,4	+ 4,5	0,9	–
		MP.	$\dot{V}$.....	5,4	6,5	+ 1,1	0,5	12
			f.....	6,5	10,4	+ 3,9	1,2	–
			FC...	73,0	75,2	+ 2,2	0,9	–
	Circulation bloquée.	MA.	$\dot{V}$.....	5,4	7,7	+ 2,3	0,4	12
			f.....	5,9	9,2	+ 3,3	1,4	–
			FC...	72,6	78,6	+ 6,0	0,7	–
		MP.	$\dot{V}$.....	5,2	7,3	+ 2,1	0,4	12
			f.....	5,8	11,1	+ 5,3	1,3	–
			FC...	71,4	73,7	+ 2,3	0,6	–
	Palpation.		$\dot{V}$...........	6,3	6,5	+ 0,2	0,2	12
			f...........	5,8	5,8	0	–	–
			FC..........	75,6	75,4	— 0,2	0,7	–

A. Le sujet semi-couché les jambes pendantes en bord de table exécute un mouvement alternatif des jambes de la verticale à l'horizontale, à la fréquence de 60 par minute (MA); dans le cas de la mobilisation passive (MP), un expérimentateur mobilise les jambes du sujet aux mêmes amplitude et fréquence. Le sujet porte des cuissards sphygmomanométriques; dans les expériences de blocage circulatoire, 1 mn avant l'enregistrement des cycles ventilatoires qui doivent être mesurés, les cuissards sont gonflés à la pression de 17 cm Hg. Les résultats rapportés sont les valeurs moyennes obtenues sur trois sujets.

B. Le sujet allongé fait un mouvement de flexion-extension du pied sur la cheville, à la fréquence de 80 par minute (MA); un expérimentateur fait exécuter passivement au sujet le même mouvement (MP), ou fait une palpation du coup de pied à la même fréquence; dans les expériences de blocage le sujet porte également des cuissards gonflés à 17 cm Hg 1 minute avant le début de l'enregistrement. Ces expériences portent sur un seul sujet.

Réf. : Ventilation et fréquence cardiaque du cycle ventilatoire précédant le test; débit ventilatoire $\dot{V}$ en l BTPS/mn; fréquence respiratoire *f* par minute; FC, fréquence cardiaque par minute.

Test : $\dot{V}$, *f* et FC du premier cycle ventilatoire de mobilisation passive ou de mouvement actif (pratiquement, le cycle mesuré s'étend de 6 à 10 s après l'ordre de départ).

Δ : différence entre test et référence. Les valeurs Δ sont affectées de leur erreur-type.

les réactions aux mouvements actifs, leur origine est probablement à la fois proprioceptive et centrale (6).

Conclusion. — Il existe un stimulus proprioceptif extrathoracique de la ventilation et de la fréquence cardiaque; ce stimulus est mis en jeu par les conditions mécaniques existant dans les membres au cours du mouvement.

Il est confirmé que les réactions ventilatoires et circulatoires sont plus importantes au cours de l'exercice naturel qu'au cours de la mobilisation passive.

(*) Séance du 20 mars 1961.

(1) T. R. Harrisson, W. G. Harrison, J. A. Calhoun et J. P. Marsh, *Arch. ind. Med.*, 50, 1932, p. 690-720.

(2) J. H. Comroe et C. F. Schmidt, *Amer. J. Physiol.*, 138, 1943, p. 536-547.

(3) P. Dejours, A. Teillac, Y. Labrousse et J. Raynaud, *Rev. franç. Et. Clin. Biol.*, 1, 1956, p. 504-517.

(4) P. Bessou, P. Dejours et Y. Laporte, *C. R. Soc. Biol.*, 153, 1959, p. 477-481.

(5) Y. Laporte, P. Bessou et S. Bouisset, *Arch. ital. Biol.*, 98, 1960, p. 206-221.

(6) P. Dejours, *J. Physiol.*, 51, 1959, p. 163-261.

GÉNÉTIQUE. — *Transmission génétique du facteur inducteur de tumeur de* Pieris brassicae *à la Drosophile.* Note de M[lle] **Colette L'Helias**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Dans certaines conditions (présence simultanée d'un facteur de croissance surabondant, l'acide folique, et d'un facteur de diapause d'origine nerveuse inhibant les facteurs de développement neurocérébraux et l'hormone de métamorphose), on provoque l'apparition de particules cytoplasmiques infectieuses capables de retransmettre des tumeurs.

Ce facteur, qui paraît acquérir une certaine autonomie, est-il capable de se transmettre à d'autres Insectes, et s'il est doué de pouvoir infectieux vis-à-vis d'eux, serait-il capable de se retransmettre héréditairement chez des individus qui, en apparence, paraissent résister à l'infection?

Le surnageant du broyat de tumeurs de chrysalides de *Pieris brassicæ* soumis à une centrifugation de 26 000 g et dilué dans une solution de Ringer est injecté à des larves de *Drosophila melanogaster* Muller 5, prêtes à s'empuper, parallèlement un centrifugat de tissus sains de chrysalides en diapause est injecté à des larves témoins. Le pourcentage d'éclosion est faible, même chez les témoins tant qu'on a pas atteint une certaine dilution (*cf.* tableau) car le facteur de diapause inhibe souvent la métamorphose de l'animal qui reste à l'état larvaire ou s'empupe simplement et survit ainsi 10 ou 15 jours.

Mouches témoins (19 couples à la 1[re] génération).

1[re] génération.				2[e] génération.			
(1).	(2).	(3).	(4).	(1).	(2).	(3).	(4).
1 690	51	0	0	9 900	51	0	–
3[e] génération.				**4[e] génération.**			
(1).	(2).	(3).	(4).	(1).	(2).	(3).	(4).
2 250	53	0	0	–	–	–	–

Mouches traitées (41 couples à la 1[re] génération).

1[re] génération.				2[e] génération.			
(1).	(2).	(3).	(4).	(1).	(2).	(3).	(4).
3 815	43	7	0,2	24 930	40,7	9,3	0,2
3[e] génération.				**4[e] génération.**			
(1).	(2).	(3).	(4).	(1).	(2).	(3).	(4).
18 320	39,7	10,3	0,2	15 500	40,6	9,4	0,1

(1) Nombre de mouches.
(2) % de mâles.
(3) % léthaux.
(4) % tumeurs au 3[e] stade ou dans la pupe.

On observe après injection du broyat de chrysalides malades, l'apparition de tumeurs chez quelques larves et chez quelques pupes.

Les mouches écloses, d'apparence saine sont croisées avec des Muller 5 non traitées, tous les mâles qui ont survécu à l'injection sont stériles; seules les femelles traitées ont donné une descendance. Dans laquelle, dès la première génération, on observe des anomalies. Un grand nombre de larves meurent au premier ou au deuxième stade, beaucoup plus rarement au troisième stade, 4 ‰ environ. Ces dernières observées histologiquement présentent des mélanomas au niveau du jabot. Le dénombrement des mouches montre, que de génération en génération le sexe-ratio est modifié et que le pourcentage obtenu est toujours le même. On obtient une moyenne de 40 % de mâles. Le sex-ratio est de 0,8, au lieu de 1 habituellement. Cette diminution du nombre de mouches mâles écloses permet de penser que les jeunes larves léthales étaient mâles et que la retransmission de la tumeur ne porte que sur ces derniers éléments, mais se trouve transmise par les femelles.

De plus, la constante du pour-cent de disparition dès la première génération est en faveur d'une hérédité cytoplasmique, non mendélienne, liée au sexe.

Ce phénomène, dû à la combinaison de l'acide folique et du facteur de diapause, peut être rapproché de la nécessité où se trouvent les femelles de Pucerons parthénogénétiques de synthétiser des quantités de ptérines importantes pour engendrer des mâles.

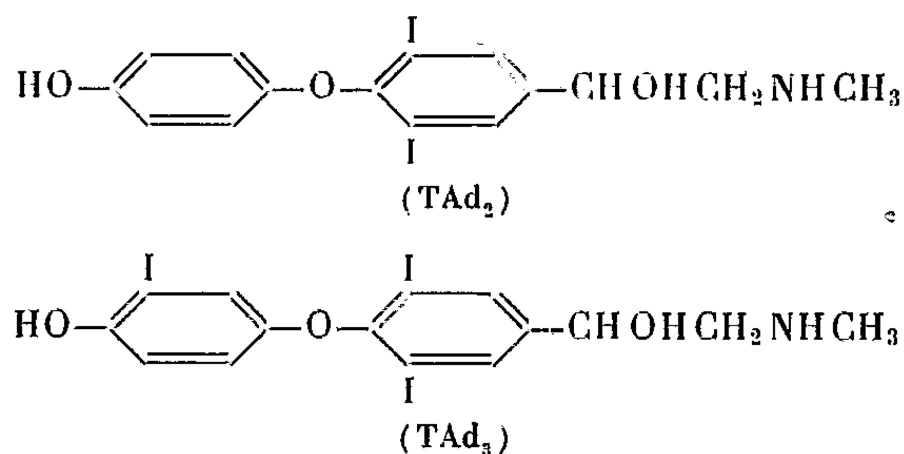
Tout se passe comme si, le granule doué d'indépendance, dans le cas où il ne tue pas la Drosophile qui subit l'injection est capable de se greffer dans l'ovaire de la femelle et devient un « virus » retransmissible par le cytoplasme.

Ceci rappelle le phénomène des bactéries lysogènes et des Drosophiles sensibles au CO_2 (L'Héritier). Lorsque le phage qui a peut-être pris naissance une première fois par la formation d'un acide désoxyribonucléique spécial, grâce à certaines conditions réalisées par hasard dans un individu, acquiert une vie indépendante et parasite les bactéries, il ne tue pas toujours et s'intègre alors dans le patrimoine héréditaire de certaines d'entre elles devenues « lysogènes ». De même chez la Drosophile, le virus s'intègre à la cellule dans les formes stabilisées. Ici, également, il est possible de supposer qu'une combinaison d'un facteur de croissance à noyau ptéroyl et d'un facteur de diapause donne naissance à des particules différentes (peut-être à partir des microsomes) isolables par centrifugation, et ces particules sont douées d'une vie indépendante et sont capables de se transmettre héréditairement en s'intégrant au patrimoine héréditaire de la cellule.

BIOCHIMIE. — *Synthèse d'un analogue structural de la triodo-3 : 5 : 3' thyronine et de l'adrénaline.* Note (*) de MM. **Raymond Michel, Jacques Klepping, Roger Truchot, Henri Tron-Loisel** et **Bernard Poillot**, présentée par M. Robert Courrier.

Un grand nombre de substances dont la structure rappelle soit celle des iodothyronines [1], soit celle de l'adrénaline [2] ont été préparées. Cependant, la synthèse d'un produit apparenté chimiquement à l'un et à l'autre de ces deux types d'hormones phénoliques ne semble pas avoir été réalisée jusqu'ici. Nous nous sommes proposés d'obtenir un composé possédant le cycle phénoxyphénylique des iodothyronines et la chaîne N-méthyléthanolamine de l'adrénaline. La description de la synthèse de la (hydroxy-4' iodo-3' phénoxy)-4 diiodo-3:5 phényl-N-méthyléthanolamine (TAd_3) fait l'objet de la présente Note.

Principe. — La synthèse comporte trois étapes. La fonction amine de la diiodo-3 : 5 hydroxy-4 phényl-N-méthyléthanolamine (DIS) [3] est protégée par acylation au moyen du chloroformiate de benzyle; le dérivé ainsi obtenu (CBzDIS) est condensé avec le bromure de *p.p'*-dianisyliodonium pour donner la (hydroxy-4' phénoxy)-4 diiodo-3:5 phényl-N-méthyl-N-benzyloxycarbonyéthanolamine, laquelle, sans être isolée, est soumise à une hydrolyse qui conduit à la (hydroxy-4' phénoxy)-4 diiodo-3 : 5 phényl-N-méthyléthanolamine (TAd_2) dont l'iodation ménagée donne naissance au dérivé triiodé (TAd_3).



Mode opératoire. — 1° *Acylation de la diiodo-3 : 5 hydroxy-4 N-méthyléthanolamine (DIS).* — A un mélange de 4,2 g de DIS (10 mM) et de 1,06 g de $NaHCO_3$ dans 15 ml d'eau et 15 ml d'éther, on ajoute lentement, à 0° C, 15 ml d'une solution éthérée à 12 % de chlorure de benzyloxycarbonyle (11 mM) et l'on agite pendant 24 h à 0° C. La couche éthérée recueillie est agitée à 0° C avec 40 ml de NaOH 0,5 N, ce qui produit un abondant précipité, lequel dissous dans 50 ml de NaOH 0,1 N est reprécipité après neutralisation par CO_2. On purifie le produit isolé en le dissolvant dans 25 ml d'un mélange méthanol-acétate d'éthyle (1 : 10)

suivi de précipitation par 100 ml d'éther de pétrole. On obtient ainsi 0,980 g de diiodo-3 : 5 hydroxy-4 phényl-N-méthyl-N-benzyloxycarbonyléthanolamine (CBzDIS) qui se décompose à partir de 140° C. Iode % : théorique, 45,9; trouvé, 46,1.

2° *Condensation de* CBzDIS *avec le bromure de p.p'-dianisyliodonium et hydrolyse.* — A 0,553 g de CBzDIS (1 mM) et 0,842 g de bromure de *p.p'*-dianisyliodonium mis en suspension dans 10 ml de méthanol absolu on ajoute 0,15 ml de triéthylamine et 10 mg de poudre de cuivre. Après agitation à la température ordinaire pendant 24 h, l'insoluble est éliminé par centrifugation puis le méthanol chassé sous vide. Le résidu sec est repris par 15 ml de $CHCl_3$ et cette solution est lavée successivement par 5 ml HCl N à 0° C, 5 ml d'eau, 15 ml de NaOH 0,3 N et 5 ml d'eau puis séchée sur Na_2SO_4 sec et enfin évaporée sous vide. Le résidu pâteux est longuement trituré jusqu'à solidification en présence de 25 ml d'éther de pétrole. On obtient 0,420 g d'une poudre chamois qu'on recueille par centrifugation et qui est soumise directement à l'hydrolyse sans autre purification. Le produit dissous dans 4 ml de CH_3COOH et 4 ml de IH (57%) fraîchement distillé est chauffé à ébullition pendant 8 mn sous atmosphère d'hydrogène. Après concentration sous pression réduite, en atmosphère d'hydrogène, le résidu est dissous dans 5 ml NaOH 0,5 N; de la solution neutralisée au moyen de CO_2 un précipité se forme. La purification consiste à éliminer la partie insoluble dans 5 ml d'éthanol à 50 % contenant 0,3 ml H_2SO_4 N puis à précipiter la (hydroxy-4' phénoxy)-4 diiodo-3:5 phényl-N-méthyléthanolamine (TAd_2) en neutralisant la solution par un courant de NH_3. On recueille ainsi 0,260 g de TAd_2. F 174° C. Azote % : théorique, 2,74; trouvé, 2,72. Iode % : théorique, 49,6; trouvé, 49,8.

3° *Iodation de* TAd_2. — 0,510 g de TAd_2 (1 mM) sont dissous dans 15 ml éthanol et 15 ml d'ammoniaque ($d = 0,92$). La solution refroidie à 0° C est additionnée en 45 mn sous agitation d'une solution de 0,280 g d'iode (2,2 mAt.g) dissous dans 4 ml d'éthanol absolu. L'agitation est poursuivie pendant 1 h. On recueille la (hydroxy-4' iodo-3' phénoxy)-4 diiodo-3 : 5 N-méthyléthanolamine (TAd_3) précipitée au cours de l'halogénation. Le produit est abondamment lavé avec de l'eau distillée, puis avec quelques millilitres d'éthanol à 50 % contenant 0,3 ml H_2SO_4 N puis à l'eau distillée. On obtient 0,195 g de TAd_3 purifié par neutralisation à l'ammoniaque de sa solution dans CH_3COOH dilué. Iode % : théorique, 59,9 trouvé, 60,1. Azote % : théorique, 2,20; trouvé, 2,24. F 216-218° C.

Discussion. — Plusieurs remarques peuvent être faites à propos des synthèses précédentes :

1° Divers agents d'acylation du DIS ont été essayés; en particulier le chlorure de *p*-toluènesulfonyle qui, en milieu sodique, conduit à un corps bien cristallisé, F 140° C. Ce dernier réagit sur le dianisyliodonium avec un bon rendement mais le produit de condensation, F 155° C très difficile

à hydrolyser, fournit TAd_2 en quantité infime. Le rendement de la première étape est plus faible avec le chloroformiate de benzyle mais par suite de l'hydrolyse facile et rapide du dérivé N-acylé, son emploi a été en définitive adopté. La dégradation oxydative de la chaîne latérale par les acides à chaud (4) est évitée en réalisant la désacylation en atmosphère d'hydrogène.

2° La fonction alcool secondaire ne réagissant pas avec l'iodonium sa protection est inutile.

3° L'iodation ménagée des phénols conduit en général à un mélange des produits iodés (5). Or, dans les conditions adoptées, TAd_3 précipite spontanément dans le milieu réactionnel et de ce fait n'est pas transformée en dérivé tétraiodé. Ceci explique que le rendement en dérivé triiodé est relativement élevé.

(*) Séance du 20 mars 1961.

(1) W. L. Money, S. Kumaoka, R. W. Rawson et R. L. Kroc, *Amer. N. Y. Acad. Sc.*, 86, 1960, p. 512.

(2) D. Bovet et F. Bovet-Nitti, 1 vol. S. Karger, Bâle, 1948.

(3) R. Michel, J. Klepping, H. Tron-Loisel et R. Truchot, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 3094.

(4) J. Roche et R. Michel, *Fortsch. Chem. Org. natur.*, 12, 1955, p. 349.

(5) E. Schmidt, *Archiv. Pharmaz.*, 247, 1909, p. 141.

(*Laboratoire de Chimie pharmaceutique de l'École Nationale de Médecine et de Pharmacie, Dijon*).

BIOCHIMIE MICROBIENNE. — *Étude des glycoprotéines de l'embryon de poule infecté au virus de la grippe* (1). Note (*) de MM. **Nick Karabatsos**, **Ladislas Robert** (2) et **J. Emerson Kempf**, présentée par M. Robert Courrier.

On a étudié les protéines extractibles de la membrane chorioallantoïque de l'embryon de poule de 10 jours normal et infecté au virus PR 8. Une fraction protéique, absente de l'extrait normal, a été isolée et purifiée sur colonne de DEAE-cellulose. Cette fraction contient une glycoprotéine fortement liée à l'hémoglobine et se distingue de l'haptoglobine sérique de la poule normale adulte de la même espèce par sa mobilité sur gel d'amidon. Son apparition n'est pas spécifique du virus et peut être provoquée par une simple piqûre dans des conditions stériles de la membrane chorioallantoïque.

Nous avons entrepris l'étude de l'influence de la multiplication du virus de la grippe sur le taux et la distribution des glycoprotéines dans la membrane chorioallantoïque (MCA) et dans le liquide chorioallantoïque (LCA) de l'embryon de poule « white leghorn ». Des études antérieures ont montré (3) que l'infection par le virus provoque des modifications dans le diagramme électrophorétique des extraits de la MCA. Ces résultats ont pu être confirmés et étendus. Des extraits de la MCA normale et infectée furent soumises à un fractionnement sur colonne de DEAE-cellulose (4), (5). La figure 1 montre le diagramme d'élution. La présence du pic ABF (« abnormal fraction ») semble caractériser l'extrait de la membrane injectée et la distingue de l'extrait normal. Le pic N 1 (« fraction normale 1 ») se retrouve dans les deux extraits. Tout deux (ABF et N 1) contiennent de l'hémoglobine (Hb). La substance isolée du pic ABF et rechromatographiée sur DEAE-cellulose est éluée de la colonne exactement au même endroit qu'à l'occasion de la première chromatographie et forme un pic symétrique et étroit (*fig.* 1). ABF et N 1 se distinguent l'un de l'autre à l'électrophorèse sur papier ou sur gel d'amidon (*fig.* 1). N 1 possède la mobilité de Hb libre de même espèce, tandis que ABF a une mobilité qui la distingue de Hb libre et du complexe hémoglobine-haptoglobine (Hb Hp) sérique de la poule « white leghorn ». Le rendement en ABF est de 5 à 10 mg par 100 mg d'extrait sec de MCA. La substance ABF ne réagit pas avec les antisérums spécifiques du virus (étudié par fixation de complément). ABF et N 1 montrent une certaine parenté antigénique ce qui s'explique par la présence de Hb dans les deux fractions. Mais ABF réagit aussi avec des antisérums anti-LCA normal, or le LCA utilisé pour l'immunisation lors de la préparation de l'antisérum ne contenait pas des traces de Hb. Ceci suggère la présence de protéines ou de polysaccharides antigéniquement semblables à ABF dans le LCA normal. L'analyse

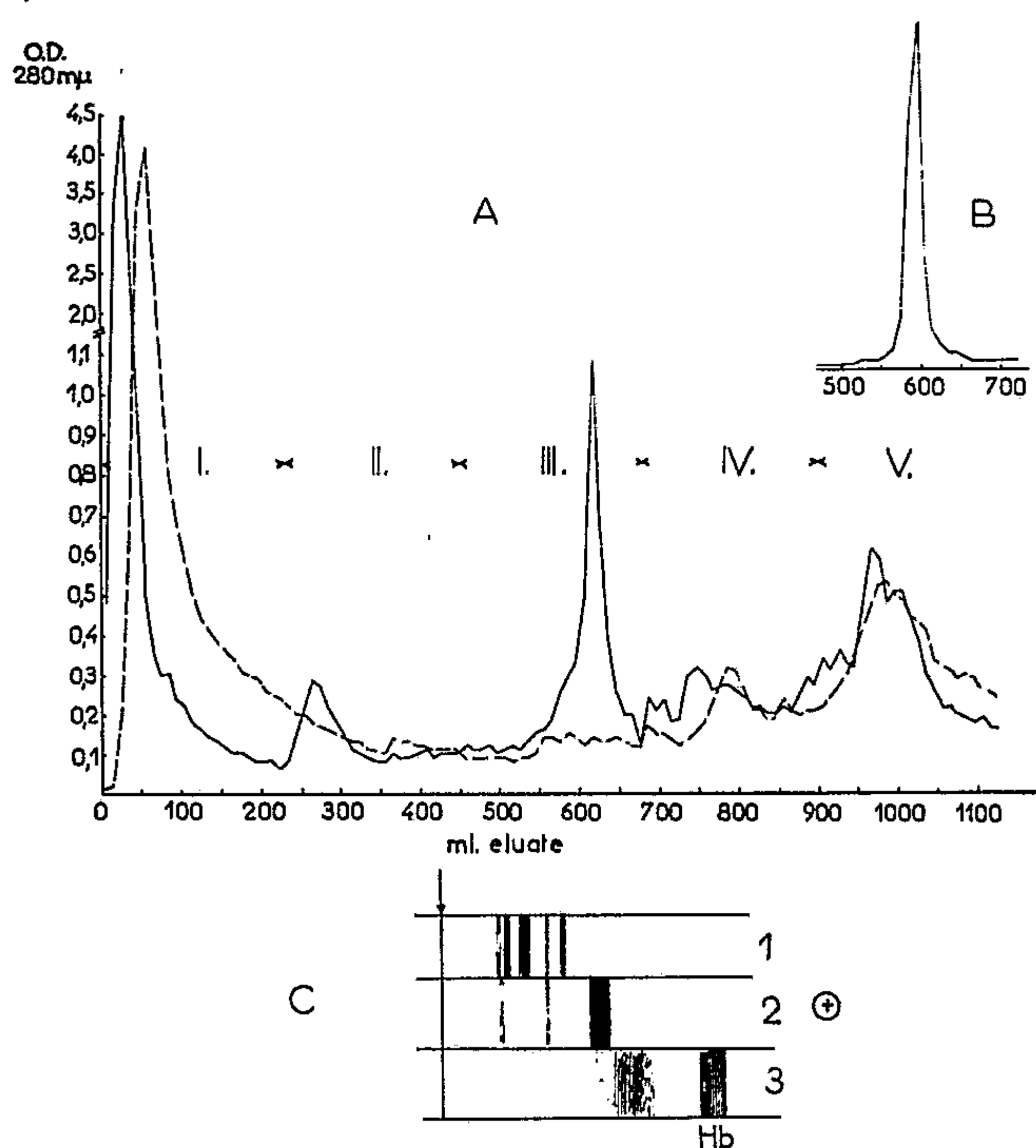
chimique effectuée sur une préparation de ABF purifiée donne les résultats suivants :

TABLEAU I.

Propriétés de la fraction ABF *purifiée sur DEAE-cellulose.*

Hexoses, en grammes par 68 000 g de Hb (*).........	1760
Hexosamine, en grammes par 68 000 g de Hb (**),.....	519
Acide sialique (***), en grammes par 68 000 g de Hb...	135
Polysaccharide total, en grammes par 68 000 g de Hb..	2414
Grammes polysaccharide lié à 100 g de protéine non hémoglobinique : (****).........................	8,2
Grammes protéine liée à 68 000 g de Hb............	29,300
Vitesse de sédimentation (tampon PO_4, $\Gamma/2 = 0,1$, pH 7,2)................................S_{20} :	4,8

(*) Déterminé par la méthode à l'orcinol [6] et exprimé en galactose-mannose 1 : 1.
(**) Déterminé selon Boas [7].
(***) Déterminé selon Svennerholm [8] et exprimé en acide N-acétylneuraminique.
(****) (2414/29,300).100.



A. Diagramme d'élution de l'extrait de la membrane chorioallantoïque normal : — — — — et infecté : ———————— sur colonne de DEAE-cellulose. Éluants : I : tampon phosphate 0,001 M, pH 8,0; II : gradiant à 0,005 M phosphate pH 7,0; III : gradiant à 0,02 M phosphate pH 5,9; IV : gradiant à 0,1 M NaCl-0,05 M phosphate pH 4,5; V : gradiant à 0,5 M NaCl-0,1 M phosphate pH 4,0.
B. Le pic ABF est rechromatographié sur la même colonne.
C. Électrophorèse à travers un gel d'amidon de plasma de poule « white leghorn » (2), additionné d'hémoglobine, de poule, de la fraction ABF (3), comparé à un sérum humain (1). Tampon borate pH 8,2, coloré à la benzidine.

La substance N 1 par contre ne contient pas de traces d'hydrates de carbone. ABF semble contenir une glycoprotéine solidement attachée à Hb. L'estimation, très approximative, de la quantité de protéine se

combinant à 68 000 g de Hb a été obtenue à partir du spectre d'absorption de ABF et de Hb de poule. Le spectre d'absorption de ABF présente un maximum dans l'ultraviolet à 275 mμ et dans la région de Soret à 410 mμ. Le rapport de ces deux extinctions comparé au même rapport de Hb libre permet de calculer la contribution de la protéine non hémoglobinique à l'absorption à 275 mμ (en admettant que le coefficient d'extinction de cette protéine à 275 mμ soit de 1,56, en exprimant la concentration en grammes par litre). Ce calcul donne 29 300 g de protéine se combinant avec 68 000 g de Hb. En ajoutant à cette valeur les oses (environ 2,400 g pour 68 000 g de Hb, *voir* tableau) on obtient un poids équivalent de 31,700. Comme ABF n'est que partiellement purifié on doit considérer cette valeur comme très approximative. La composition de l'haptoglobine de poule n'est pas encore connue, ainsi nous ne pouvons pas la comparer avec celle de ABF. Notons toutefois que selon ces résultats ABF se distingue nettement de l'haptoglobine humaine ([9]), ([10]). La détermination de l'hexose, de l'hexosamine et de l'acide sialique dans les extraits de MCA et dans le LCA normal et infecté montre des modifications intéressantes apparaissant au cours de l'infection par le virus ([5]), ([11]). Il semble donc que la modification du métabolisme des glycoprotéines au cours de l'infection puisse être constatée déjà chez l'embryon. Il s'agit donc d'un mécanisme se développant très tôt au cours de l'ontogénèse. L'apparition de ABF dans l'extrait de la MCA peut être provoquée en piquant la membrane avec une aiguille stérile, selon la même technique qu'on utilise pour inoculer le virus. Il n'y a donc pas de rapport spécifique entre la prolifération du virus et l'apparition de cette protéine. Elle semble plutôt faire partie d'une réaction de l'embryon à l'agression.

(*) Séance du 20 mars 1961.

([1]) Travail tiré de la thèse de Sciences de Nick Karabatsos.

([2]) Adresse actuelle : Department of Biochemistry, Columbia University, New-York.

([3]) J. R. Henderson et J. E. Kempf, *Virology*, 9, 1959, p. 72.

([4]) E. A. Peterson et H. A. Sober, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 751.

([5]) N. Karabatsos, *Thèse de Science*, Université d'Illinois, Chicago, 1960.

([6]) H. E. Weimer et J. R. Moshin, *Amer. Rev. Tuberc. Pulm. Diseases*, 68, 1953, p. 594.

([7]) N. F. Boas, *J. Biol. Chem.*, 204, 1953, p. 553.

([8]) L. Svennerholm, *Biochem. Biophys. Acta*, 24, 1957, p. 604.

([9]) G. Boussier, *Thèse de Science*, Paris, 1960.

([10]) M. F. Jayle et G. Boussier, *Exposés Ann. Biochim. Med.*, 17, 1955, p. 157.

([11]) N. Karabatsos, L. Robert et J. E. Kempf, en préparation.

(*Service de Microbiologie et de Biochimie, Collège de Médecine, Université d'Illinois, Chicago, Ill. U. S. A.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Oxydation couplée de l'hydroquinone et de l'acide ascorbique par la polyphénoloxydase.* Note de Mlle **Gilberte Legrand**, M. **Joseph Neumann** et Mlle **Geneviève Lehongre**, présentée par M. Robert Courrier.

La polyphénoloxydase de la Pomme de terre n'oxyde séparément ni l'acide ascorbique, ni l'hydroquinone, mais catalyse l'oxydation de leur mélange. L'hydroquinone est hydroxylée, puis oxydée en hydroxyquinone et l'acide ascorbique est oxydé en acide déhydroascorbique.

La polyphénolase de la Pomme de terre oxyde rapidement l'acide ascorbique à condition que soit présent un transporteur spécifique ([1]); elle oxyde également l'hydroquinone en présence d'un polyphénol substrat de l'enzyme ([2]); l'acide ascorbique seul ou l'hydroquinone seule ne sont pas oxydés par l'enzyme. Cependant la polyphénoloxydase oxyde rapidement un mélange équimoléculaire de ces deux substances. L'étude de cette oxydation fait l'objet de la présente Note.

La polyphénoloxydase utilisée a été préparée par une méthode indiquée antérieurement ([1]). Les quantités d'oxygène absorbé ont été mesurées par la méthode de Warburg (*fig.* 1).

La polyphénoloxydase du Raisin et celle du Champignon de couche catalysent également l'oxydation du mélange acide ascorbique-hydroquinone, mais l'orthodiphénolase de la Patate douce est inefficace. *L'oxydation du système est donc liée à l'activité de monophénolase.*

L'oxydation du système acide ascorbique-hydroquinone-polyphénoloxydase s'accompagne de la formation d'un composé rouge dont le spectre, entre 360 et 650 mμ, se superpose exactement à celui du produit d'oxydation de l'hydroxyhydroquinone ([3]). L'oxydation de l'hydroquinone comporte donc : *a.* l'hydroxylation avec formation d'hydroxyhydroquinone; *b.* l'oxydation de l'hydroxyhydroquinone avec formation d'hydroxyquinone. D'autre part, les dosages au 2.6-dichlorophénolindophénol montrent que l'acide ascorbique commence à s'oxyder dès le début de la réaction. Quand le rapport des concentrations moléculaires : acide ascorbique/hydroquinone reste compris entre 1 et 4, le volume total d'oxygène absorbé correspond approximativement à une molécule d'oxygène par molécule d'hydroquinone (formation de l'hydroxyquinone), et à une demi-molécule d'oxygène par molécule d'acide ascorbique (formation de l'acide déhydroascorbique). Quand ce rapport est inférieur à l'unité (*fig.* 1, courbe II), la vitesse d'absorption d'oxygène diminue brusquement (A). Ce point correspond approximativement à la disparition de l'acide ascorbique.

D'autres composés, tels que l'acide dihydroxymaléique et l'acide araboascorbique ([4]) peuvent remplacer l'acide ascorbique dans la réaction

étudiée, alors que des réducteurs tels que le glutathion, la cystéine et le sulfite n'ont pas cette propriété. L'hydroxylation enzymatique de l'hydroquinone nécessite donc la présence de composés possédant le groupement ène-diol.

Le mécanisme de la réaction peut être expliqué par la théorie de l'oxydation « mixte » ([5]) suivant laquelle la molécule d'oxygène se partage en deux atomes, l'un servant à l'hydroxylation du phénol, l'autre à la déshydrogénation du donateur d'électrons. L'hydroxyhydroquinone étant une

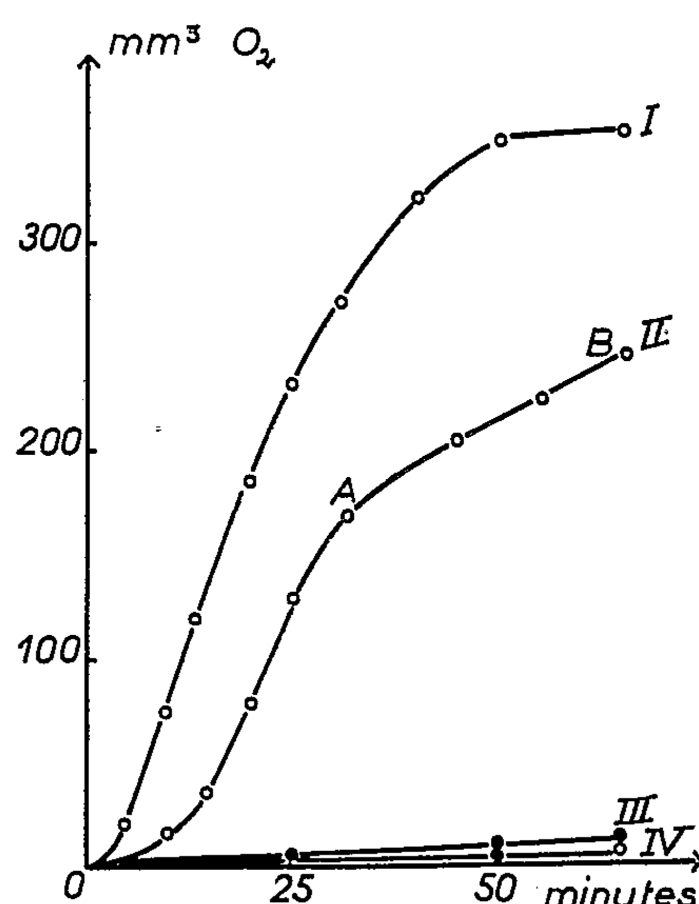


Fig. 1. — Oxydation du système acide ascorbique-hydroquinone par la polyphénoloxydase de la Pomme de terre.

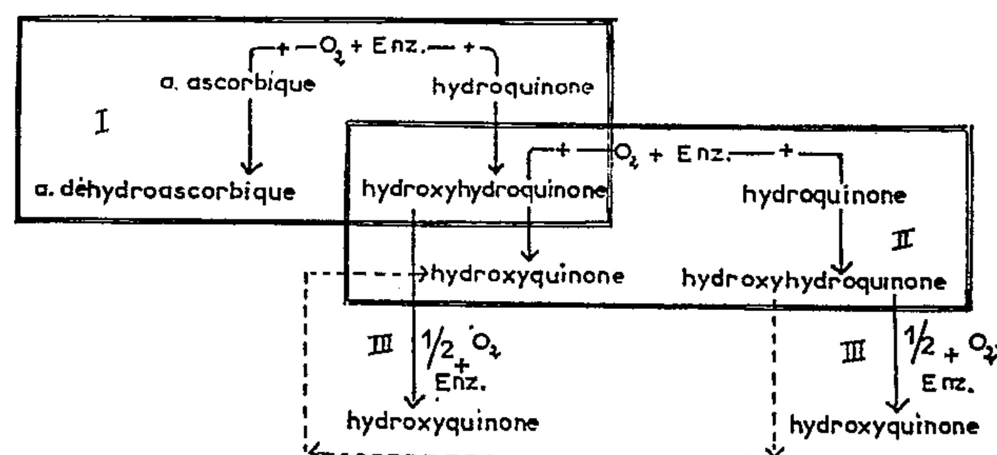
Le mélange réactionnel comprend : 2 ml de tampon phosphaté M/10, pH 5,7 contenant 10^{-8} mole de EDTA ([1]); 0,25 ml de solution de polyphénoloxydase et :

(I) 10^{-5} mole d'acide ascorbique + 10^{-5} mole d'hydroquinone;
(II) $0,5.10^{-5}$ mole d'acide ascorbique + 10^{-5} mole d'hydroquinone;
(III) 10^{-5} mole d'acide ascorbique;
(IV) 10^{-5} mole d'hydroquinone.

Température : 30° C.

substance possédant le groupement ène-diol, son rôle dans l'hydroxylation de l'hydroquinone a été examiné. Nous avons constaté que : *a.* contrairement au pyrocatéchol, l'hydroxyhydroquinone, en quantités catalytiques, est un mauvais transporteur dans l'oxydation de l'acide ascorbique ou de l'hydroquinone par l'enzyme. Ceci doit être attribué au fait que l'hydroxyquinone n'est réduite que très lentement par l'acide ascorbique ou par l'hydroquinone; *b.* l'hydroxyhydroquinone peut remplacer l'acide ascorbique dans l'oxydation couplée; en effet, les mélanges équimoléculaires d'hydroxyhydroquinone et d'hydroquinone s'oxydent rapidement et la quantité totale d'oxygène absorbé montre que l'hydroquinone a été oxydée en hydroxyquinone.

L'oxydation du mélange acide ascorbique-hydroquinone peut être schématisée ainsi :



Durant la période de latence, l'oxydation couplée (I) est prépondérante; dès que l'hydroxyhydroquinone apparaît, l'oxydation couplée (II) commence à fonctionner, l'hydroxyquinone se forme (II et III) et la vitesse d'absorption d'oxygène augmente. Un équilibre s'établit entre ces trois réactions et la vitesse d'absorption d'oxygène est alors constante. Il est impossible, pour le moment, de déterminer l'importance relative de ces trois réactions.

Le fait important montré par ces résultats est que l'acide ascorbique, bien que n'étant pas substrat de la polyphénoloxydase, est capable d'induire l'hydroxylation de l'hydroquinone par cette enzyme dans une réaction d'oxydation couplée au cours de laquelle il est lui-même oxydé.

(1) J. NEUMANN, G. LEGRAND, G. LEHONGRE et J. LAVOLLAY, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 3091.

(2) M. H. ADAMS et J. M. NELSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 2474.

(3) H. S. MASON, *J. Biol. Chem.*, 181, 1949, p. 803.

(4) Le Professeur T. Reichstein (Bâle) a bien voulu nous adresser un échantillon d'acide araboascorbique.

(5) H. S. MASON, *Adv. Enzymol.*, 19, 1957, p. 129.

(*Laboratoire de Chimie agricole et biologique et Conservatoire National des Arts et Métiers, Paris,* 3e.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur le caractère progressif de l'inhibition de la photosynthèse par l'hydroxylamine.* Note (*) de M. **Yaroslav de Kouchkovsky**, présentée par M. Lucien Plantefol.

L'inhibition de la photosynthèse par l'hydroxylamine, contrairement à ce qui s'observe avec d'autres inhibiteurs, présente la particularité d'augmenter en fonction du temps d'illumination.

Au cours de recherches sur le dégagement de l'oxygène pendant la photosynthèse, j'ai été amené à utiliser différents inhibiteurs dont l'un, l'hydroxylamine, a retenu mon attention par son comportement spécial.

Les expériences sont entreprises avec *Chlorella pyrenoidosa* souche Emerson, cultivée dans des conditions d'éclairement, de température et de nutrition bien définies. Les algues, après centrifugation destinée à éliminer le milieu de culture, sont suspendues dans une solution de tampon phosphate bicarbonate 0,1 M à pH 7,4.

Les inhibiteurs utilisés sont en solution dans de l'éthanol à 10 % (v/v) : orthophénanthroline (P), phényluréthane (U), chlorhydrate d'hydroxylamine (H) et 3-(*p*-chlorophényl)-1.1-diméthylurée ou « monuron » (M). La mesure de l'oxygène se fait par ampérométrie ([1]), ([2]). Une électrode de platine, polarisée négativement par rapport à une électrode d'argent dans KOH, est recouverte d'une mince membrane de polyéthylène. L'ensemble plonge dans une cuve, maintenue à température constante, contenant la suspension de Chlorelles dont l'homogénéité est assurée à l'aide d'un agitateur magnétique [la description de la cuve est donnée dans une publication se rapportant à un autre montage ([3])]. L'éclairement provient d'une lampe à incandescence, à basse tension, donnant un éclairement d'environ 60 000 lx dans le plan médian de la cuve. Le courant électrique est envoyé dans un galvanomètre enregistreur.

Les mesures sont répétées plusieurs fois, en modifiant dans certains cas les conditions expérimentales, en particulier la concentration des inhibiteurs (de 10^{-6} à 4.10^{-3} M pour l'hydroxylamine).

On voit sur la figure 1, l'aspect particulier que présente la cinétique de dégagement de l'oxygène en présence d'hydroxylamine : alors que toutes les autres courbes croissent linéairement, celle se rapportant à l'hydroxylamine présente une incurvation dénonçant le caractère progressif de l'inhibition. Cette particularité est encore mieux mise en évidence à l'aide de la représentation graphique suivante (*fig.* 2) : on porte en ordonnée la quantité d'oxygène dégagé pendant un temps Δt, par une préparation standard de Chlorelles additionnée d'un inhibiteur, en fonction de la quantité d'oxygène dégagé par le témoin pendant le même temps Δt. Cette représentation ne fournit des courbes simples (droites passant par l'origine)

que si l'induction photosynthétique suit un cours semblable en absence ou en présence d'inhibiteur. La divergence observée vers l'origine des axes doit donc s'expliquer par une modification de ce cours de l'induction (et non pas seulement par une réduction de vitesse) provoquée par les inhi-

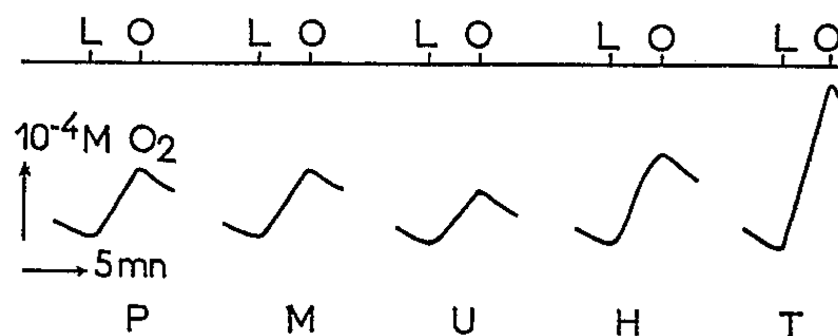


Fig. 1. — Dégagement d'oxygène par une suspension de Chlorelles.

L, début d'illumination; O, fin d'illumination; T, témoin. Chlorelles dans 9/10e de tampon + 1/10e éthanol 10 %. Concentration équivalente en chlorophylle : 45 μg/ml; H, U, M, P, comme T, mais à la place d'éthanol 10 %, inhibiteur dans éthanol 10 %, à la concentration finale indiquée; H, hydroxylamine ($2,5.10^{-4}$ M); U, phényl-uréthane ($6,4.10^{-4}$ M); M, monuron ($1,8.10^{-6}$); P, orthophénanthroline ($1,6.10^{-5}$ M).

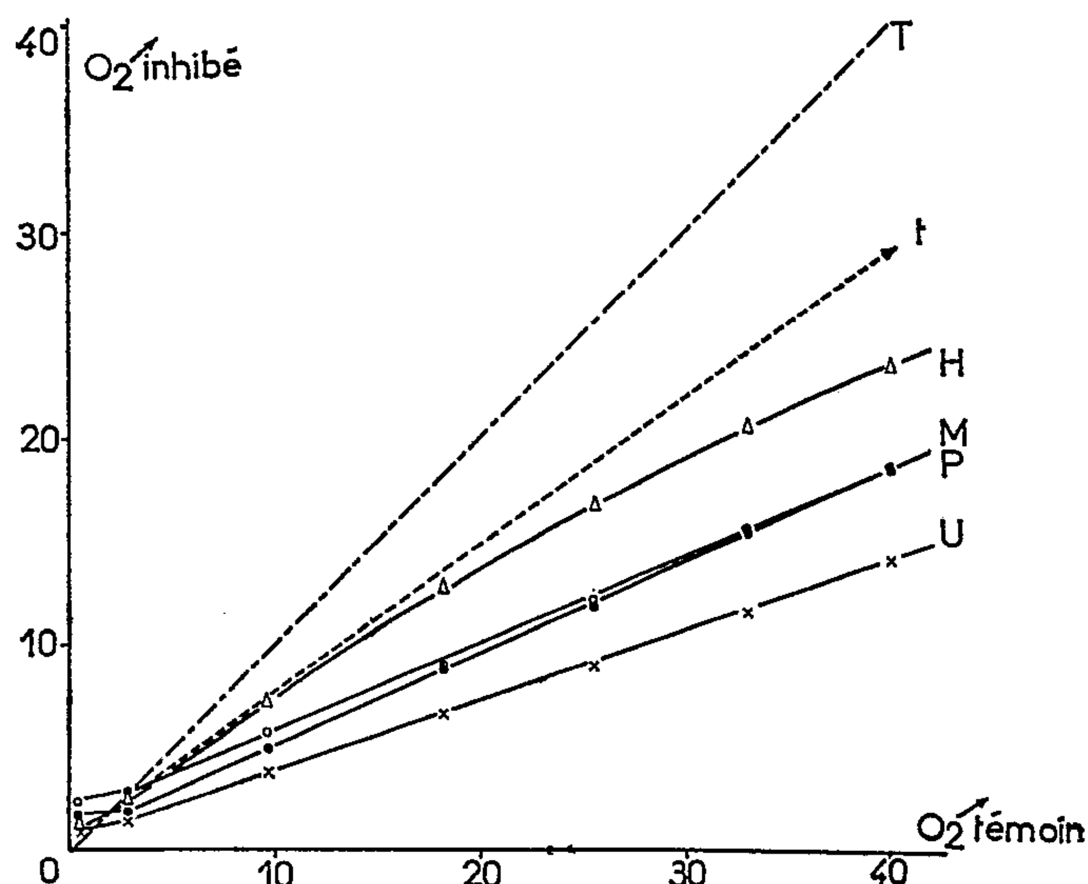


Fig. 2. — Représentation graphique de l'intensité d'inhibition.

T, H, U, M, P, même signification que pour la figure 1;
t, tangente de la courbe hydroxylamine.

En ordonnée : O_2 dégagé par les Chlorelles inhibées, pendant le temps $\Delta t = 2$ mn.
En abscisse : O_2 dégagé par les Chlorelles normales, pendant le même temps.
(O_2 dégagé est exprimé en unités arbitraires.)

biteurs. Cette modification apparaît également dans l'induction de fluorescence en présence d'inhibiteurs ([4]). De toutes façons, on constate que si le taux d'inhibition est constant pour l'*o*-phénanthroline, le *p*-uréthane et le monuron, il augmente progressivement avec l'hydroxylamine.

Une des explications possibles était que l'hydroxylamine ne pénétrerait que lentement dans les cellules. Mais des incubations de durée variable

(jusqu'au double du temps de l'expérience elle-même) ne modifient pas l'aspect des courbes.

D'autre part, des expériences montrent que cet inhibiteur, comme les autres d'ailleurs, semble agir au niveau du système de dégagement de l'oxygène [*voir* (5) et de nombreux auteurs]. On ne connaît pas, d'une manière générale, le mécanisme de ces inhibitions. Toutefois, il est permis de supposer que ces différents corps réagiraient avec des précurseurs de l'émission d'oxygène. De ce point de vue, l'hydroxylamine ne ferait pas exception. Mais, dans ce dernier cas, l'interaction de l'hydroxylamine avec le précurseur donnerait un produit qui serait également inhibiteur. Cet inhibiteur secondaire, dont la concentration augmenterait donc au fur et à mesure de la production du précurseur par la photosynthèse, agirait à son tour, soit au même endroit que l'hydroxylamine, soit à un endroit différent. Ceci est peut-être à rapprocher de la diminution, à la lumière, de l'effet inhibiteur de l'hydroxylamine catalasique des chloroplastes isolés (6).

(*) Séance du 20 mars 1961.

(1) D. T. Sawyer, R. S. George et R. C. Rhodes, *Anal. Chem.*, 31, 1959, p. 2.
(2) D. E. Carritt et J. W. Kanwisher, *Anal. Chem.*, 31, 1959, p. 5.
(3) Y. de Kouchkovsky, *Bull. Soc. Chim. Biol.* (sous presse).
(4) J. Lavorel, *Plant Physiol.*, 34, 1959, p. 204.
(5) *In* E. I. Rabinowitch, *Photosynthesis and Related Processes*, I, Interscience Publishers, New-York, 1945, p. 128 et suiv., 310 et suiv.
(6) J. Lavorel, *Biochim. Biophys. Acta*, 22, 1956, p. 226.

(*Laboratoire de Photosynthèse du C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

VIROLOGIE. — *Multiplication du virus de la rage fixe sur cellules gliales en culture et apparition d'inclusions spécifiques intracytoplasmiques. Application au diagnostic de la rage.* Note de M. **Pascou Atanasiu**, Mlle **Sylvie Favre** et Mme **Marguerite Collombier**, présentée par M. René Dujarric de la Rivière.

Quatre souches de rage fixe provenant de quatre laboratoires différents ont été mises en culture de tissus sur cellules gliales tumorales. Dès les premiers passages il y eut multiplication et apparition d'inclusions cytoplasmiques acidophiles caractéristiques. L'immun sérum spécifique empêche la multiplication du virus et l'apparition des inclusions.

La multiplication du virus rabique fixe, *in vivo* [1] et sur cellules tumorales a été décrite, ainsi que celle du virus des rues [2] en cultures de tissus sur les mêmes cellules. Dans ce travail, plusieurs souches de virus fixe ont été cultivées sur cellules gliales tumorales. La présence d'inclusions s'est montrée un phénomène constant et spécifique, survenant assez rapidement après l'inoculation du virus, ce qui a suggéré une possibilité de diagnostic rapide par identification et neutralisation, *in vitro*, en cinq jours, d'un virus supposé rabique.

Le virus. — Nous avons utilisé une souche de rage fixe (CVS) adaptée à la Souris dont le titre varie entre 10^5 et 10^7, provenant du laboratoire de K. Habel (reçue en 1949). Une deuxième souche CVS, lyophilisée, provient du laboratoire de H. Koprowski (1955). La troisième souche (lyophilisée 14) provient du laboratoire NIH (Docteur G. Hottle, 1960). Enfin, une souche de rage fixe (passages 2003 et 2004 de la souche L. Pasteur) n'ayant jamais passé sur souris nous a été fournie par le Laboratoire de la Rage (Docteur Béquignon).

Les cellules. — La souche de cellules épendymaires nous a été fournie par le Docteur H. E. Pearson (1959) (clone 0). On emploie comme milieu pour la croissance cellulaire l'hydrolysat de caséine en solution de Earle avec 10 % de sérum de cheval inactivé. On inocule une culture de 24 h avec 0,10 ml d'une émulsion de cerveau de souris ou de lapin à 10^{-3}. Après 45 mn de contact à 37°, on ajoute le milieu nutritif (avec 2 à 5 % de sérum de cheval). On change le milieu deux fois par semaine. La température d'incubation est de 37°. A partir du quatrième jour le liquide surnageant est titré sur souris par voie intracérébrale.

La coloration. — Une fixation rapide (30 mn à 1 h) par le liquide de Bouin ou celui de Souza est suivie de la coloration classique de Mann rapide (quelques heures). Pour les cultures plus âgées la coloration par la méthode de Sellers a donné de bons résultats. Pour l'identification des inclusions nous avons utilisé la coloration de Feulgen et le vert de méthyle pyronine (Brachet).

Résultats. — Toutes les souches de rage fixe employées dans cette expérience ont montré une multiplication du virus variant selon la souche et le nombre de passages. La souche CVS (K. Habel) s'est montrée la plus virulente et la courbe de croissance en un cycle unique du 12e passage montre que le virus commence à apparaître dans le liquide surnageant les cultures vers la 22e heure, correspondant au début de la phase logarithmique de multiplication. Le titre maximal de 10^6 est atteint à la 102e heure. Le contrôle cytologique simultané montre que les inclusions cytoplasmiques débutent à la 48e heure pour être très évidentes à la 72e heure.

Dans les cultures traitées par le sérum antirabique le virus ne se multiplie pas, et l'on constate une absence totale d'inclusions. Tous les contrôles sont faits par inoculation par voie intracérébrale à la souris suisse.

Les autres souches de rage n'ont pas dépassé *in vitro* les titres de 10^2 à $10^{4,5}$, mais toutes ont donné des inclusions cytoplasmiques apparues à des temps variables et visibles par la coloration de Mann. Toutes les inclusions sont Feulgen négatives et Brachet négatives.

La microscopie électronique en coupes ultrafines des cultures de tissu au niveau de ces inclusions montre le plus souvent une masse homogène, sans structure, qui remplace le réticulum endoplasmique, des vacuoles et des mitochondries. On a très rarement constaté la présence de corpuscules dans cette masse. Des corpuscules d'apparence virale se trouvent dans le cytoplasme (6).

A la suite de ces résultats, des émulsions de cerveaux d'animaux contaminés avec différentes souches de rage fixe (souris, lapins, hamsters) qui ne provoquent habituellement pas d'inclusions, ont été mises en contact avec des sérums normaux d'une part et avec un sérum immun d'autre part. Après une période de contact de 1 h 30 mn à 37°, on les inocule sur des cellules gliales en vue d'un diagnostic par neutralisation et mise en évidence d'inclusions. Les dix cerveaux d'animaux malades ont donné des résultats positifs par l'isolement et la neutralisation avec mise en évidence d'inclusions entre 2 et 5 jours. Les dix témoins (cellules non inoculées ou inoculées avec deux cerveaux de souris normales) sont restés négatifs.

Discussion. — Une souche de cellules gliales tumorales a montré qu'elle peut très vite produire des quantités variables de virus rabique. La cytolyse inconstante ou partielle n'est pas un critère suffisant pour permettre l'identification ou le titrage d'un virus rabique fixe sur cette cellule, car d'autres cellules se comportent de même lorsqu'il s'agit du virus rabique fixe (rein de souris, cobayes et hamsters) (3), (4).

C'est l'apparition des inclusions, phénomène constant qu'il s'agisse du virus de la rage fixe ou de celui des rues (5) qui permet un diagnostic extrêmement rapide. L'isolement d'un virus rabique et son identification

à l'aide d'une neutralisation par le sérum spécifique se font en 2 à 5 jours. Des résultats récents nous ont montré que d'autres cellules que les cellules gliales peuvent montrer le même phénomène.

(1) H. E. Pearson, P. Atanasiu et P. Lépine, *Ann. Inst. Pasteur*, 94, 1958, p. 1.
(2) P. Atanasiu et C. Laurent, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2562.
(3) J. Vieuchange, R. Béquignon, J. Gruest et C. Vialat, *Bull. Acad. Nat. Med.*, 140, 1956, p. 77-79.
(4) R. E. Kissling, *Proc. Soc. exp. Biol.*, 98, 1958, p. 223-225.
(5) P. Atanasiu et P. Lépine, *Ann. Inst. Pasteur*, 96, 1959, p. 72-78.
(6) P. Atanasiu et J. Sisman, travail non publié.

(*Service des Virus, Institut Pasteur, Paris.*)

La séance est levée à 15 h 25 m.

L. B.

ERRATUM.

(*Comptes rendus* du 9 janvier 1961.)

Note présentée le 19 décembre 1960, de M. *Félix Bertaut*, Configurations colinéaires de spins dans les structures du type corindon :

Page 252, relation (1), dans les 3e et 4e lignes de la matrice, *au lieu de* C et D, *lire* C^* et D^*.

» » 2e ligne avant relation (3), *au lieu de* λ, *lire* $-\lambda$.

» » tableau I, au lieu de α (*), lire α^* (conjugué de $\alpha = \exp - 2\pi ilz$).

» » Id. pour les quatre derniers vecteurs colonnes du tableau I, *au lieu de* T_1, T_2, T_3, T_4, *lire* T_{IV}, T_{III}, T_{II}, T_I. Le dernier vecteur colonne est $(-1, 1, -1, 1)$, *au lieu de* $(1, 1, -1, 1)$.

Page 254, référence [1], au lieu de *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 76, lire *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 76.

Page 254, référence [4], *au lieu de* $D(S_1 \wedge S_2)$, *lire* $D(S_1 S_2)$.



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU MERCREDI 5 AVRIL 1961.

PRÉSIDENCE DE M. LOUIS HACKSPILL.

NOTICES NÉCROLOGIQUES SUR LES MEMBRES ET LES CORRESPONDANTS.

Notice nécrologique sur PAUL FALLOT, *Membre de la Section de Géologie* (*).

PAUL FALLOT nous laisse « l'image exemplaire et enviable d'un savant qui mène une grande œuvre jusqu'à son terme et qui la voit scellée par la mort sans avoir connu le déclin ». Ainsi s'exprimait, le jour de ses funérailles, notre confrère M. Marcel Bataillon, Administrateur du Collège de France, où Paul Fallot venait d'achever sa tâche de professeur, dans la chaire de Géologie.

C'est bien le souvenir lumineux que nous conserverons de lui et qui domine notre désarroi. Il siégeait encore parmi nous, voulant ignorer le mal qui assaillait sa nature robuste, quatre semaines avant d'en être brutalement terrassé, le matin du 21 octobre 1960. Et sa carrière de géologue montagnard n'aura connu que les joies de l'ascension, celles qui permettent d'embrasser des horizons de plus en plus clairs et élargis. Le sort lui a épargné l'heure mélancolique de la descente au crépuscule, qu'il redoutait.

Sa vie fut une ligne droite, comme l'était sa propre nature. Né le 25 juin 1889 à Strasbourg, d'une famille franc-comtoise, il aimait à reconnaître que son père l'avait orienté vers les sciences naturelles, en lui ménageant une double initiation universitaire, à Lausanne d'abord et à Grenoble ensuite, afin que, jeune étudiant en licence, il bénéficiât d'une très large formation générale. Les deux grands maîtres d'alors qui furent nos confrères, Maurice Lugeon et Wilfrid Kilian, sont responsables de sa vocation de géologue. Ils ont fait de lui ce qui le caractérise : du

maître suisse, il incarnait le don des synthèses cohérentes, épaulées par une discipline rigoureuse; du maître de Grenoble, il avait hérité la patience dans l'analyse et le culte de l'observation incontestable.

Jalonnée par des centaines de Notes, dont la plupart publiées dans nos *Comptes rendus*, par le levé de 15 cartes géologiques détaillées, la plupart au 50 000e, ou encore par six gros volumes de plus de 700 pages consacrés à la description de la Sierra de Majorque, du Rif, des Chaînes bêtiques ou de l'Aragon, son œuvre est si vaste qu'il serait impossible de l'exposer entièrement ici, si elle n'offrait une unité telle, qu'en la réduisant aux grandes lignes, on ne court point le risque de la déformer.

Elle débute en 1911 par ses recherches sur la grande Baléare, dont l'achèvement, sous forme d'une Thèse en 1922, avait été interrompu par les hostilités. Il s'était engagé, en 1914, comme combattant volontaire, et, la guerre achevée, c'est démobilisé comme officier de chasseurs alpins, orné de cinq citations pour la Croix de guerre et Chevalier de la Légion d'honneur, qu'il avait pu reprendre la rédaction de son Mémoire.

A partir des îles Baléares, Paul Fallot, sans arrêt, aura scruté pendant un demi-siècle, les chaînes de montagnes qui ceinturent la Méditerranée occidentale, tant en Espagne, au Maroc et en Algérie, que les Alpes elles-mêmes et leurs annexes, comme le Jura. Ces montagnes ont surgi d'une Méditerranée primitive, que les géologues baptisent Thétys ou Mésogée, et les berceaux de ces chaînes constituent ce que Paul Fallot appelait « les unités géologiques circumméditerranéennes ». Elles ont servi, pour lui, de thème d'étude, puis, dans la suite, d'étendard à la brillante équipe de chercheurs qu'il a su grouper autour de lui, et autour de la chaire qui lui fut offerte au Collège de France en 1938. Or cette chaire, inaugurée par Cuvier, illustrée par Élie de Beaumont, par Lucien Cayeux et par lui-même, est traditionnellement un des grands pôles d'attraction de notre Enseignement supérieur. Paul Fallot, qui n'aura heureusement point connu l'éclipse provisoire que son départ y aura entraîné, lui imprima la marque durable de sa forte personnalité, tout en la dotant d'un outil précieux, la riche bibliothèque qu'il avait rassemblée, surtout ce qui concerne la géologie alpine et méditerranéenne.

Il a pris soin de bien exposer lui-même sa méthode de travail. Si l'observation objective conduit aux interprétations structurales, celles-ci doivent être contrôlées par tous les moyens et surtout ceux que fournissent la paléogéographie et la répartition des faciès : « Il ne suffit pas, écrit-il, de définir, après étude du terrain, avec plus ou moins de bonheur, les unités tectoniques constituant une région, leur forme, leurs proportions, leur déplacement. Il faut les remettre par la pensée dans leur position d'origine et situer ainsi, pour chaque époque, les données paléogéographiques.... Si, dans le temps ou l'espace, la reconstitution fait apparaître des anomalies, c'est que la construction tectonique pêche par quelque endroit et que les observations sont à reprendre ».

Armé de cette discipline sévère et de cet esprit critique, il a pu définir les grands ensembles structuraux et faire une analyse très pénétrante de leur origine et de leur évolution. Son attention s'est portée plus spécialement sur l'Espagne méridionale, sur le Rif espagnol et marocain. Il a montré que ces chaînes africaines, en dépit des apparences, avaient une histoire indépendante de celle des chaînes ibériques. Soit auprès de lui, soit surtout avec lui, géologues de tous pays travaillant en Espagne, au Maroc, en Algérie, en Suisse, en Autriche, en Italie n'ont cessé de collaborer, séduits non seulement par l'exemple qu'il donnait de l'énergie physique pour l'attaque du terrain, mais aussi par sa courtoisie sans félure; elle était appuyée sur une loyauté d'une essence rare, car sans jamais trahir ses idées, il savait, envers autrui, suivant les cas, se montrer cordial, ferme ou réservé, toujours en demeurant affable. En d'autres termes, il possédait ce don des hommes bien nés, qui sont capables de concilier la souplesse des bonnes manières à la rigidité de leurs principes.

Un tel savant devait conquérir l'estime des milieux scientifiques, aussi bien en Espagne, en Italie, en Suisse que dans les pays germaniques et anglo-saxons. La route était ainsi ouverte pour que sa réputation de maître en Géologie structurale porte au loin le prestige de la science française. On apprenait ainsi sans étonnement, mais jamais par lui-même (car la modestie était aussi une des marques de cette nature d'élite), que les universités de Madrid, de Grenade, de Lausanne ou de Zurich, l'avaient nommé docteur *honoris causa*, que les Académies étrangères, celles de Belgique, des Pays-Bas, celles de Madrid et de Barcelone, l'« Accademia dei Lincei » de Rome, l'avaient élu associé étranger, que les Sociétés géologiques les plus illustres, de Londres, d'Allemagne, d'Autriche, de Belgique, des États-Unis, se l'étaient incorporé comme Membre d'honneur, que ses collègues allemands lui avaient réservé, en 1952, leur très enviable Médaille Leopold von Buch, que les gouvernements espagnols et chérifiens ratifiaient son précieux concours par le titre de Conseiller scientifique. Chez nous ses pairs l'avaient porté, dès 1945, à la présidence de la Société géologique de France.

Notre Académie, qui lui avait décerné en 1931 son Grand Prix des Sciences physiques, l'avait accueilli dans sa Section de Géologie en 1948. Et, pendant douze ans, assidu et exemplaire, il a activement contribué, jusqu'à ce que la mort l'interrompe, à la vie de notre Compagnie, y compris dans les travaux de ses commissions : citons en particulier, celle du langage scientifique, parce que l'y avaient désigné son action personnelle pour la défense de la langue française, sa culture littéraire et la maîtrise qu'il avait d'un style clair, châtié et précis.

Bien plus que les honneurs qu'il ne sollicitait point, sa récompense fut dans la joie d'avoir accompli une œuvre solide, à la mesure du géologue ardent et scrupuleux qu'il était, et dans la floraison des travaux que ses

collaborateurs ont produits sous son inspiration. La France lui doit un noyau solide de géologues éprouvés parmi les meilleurs de la nouvelle génération. Il avait commencé à susciter cette relève pendant les 15 années où il dirigea, comme professeur à l'Université de Nancy (de 1923 à 1938) l'Institut de Géologie appliquée, notre plus ancienne pépinière de géologues professionnels.

Il les formait personnellement au travail de terrain, et c'est à cette époque qu'il avait annexé le Jura à son champ d'action en y levant avec eux les premières de nos cartes géologiques au 50 000e. A présent, beaucoup de ses élèves enseignent dans les établissements d'Enseignement supérieur, en province, à Paris et à l'étranger. Le culte d'admiration et de reconnaissance qu'ils lui gardent aura répondu au don de sa personne qu'il leur avait fait.

Comme aussi les joies profondes d'un foyer heureux ont compensé les sacrifices que lui imposaient ses absences prolongées en des terres lointaines. Ce foyer fut fondé en Lorraine, lorsqu'il y arriva comme jeune professeur. Un culte commun pour la vraie musique y sublimait l'accueil si cordial que le géologue et sa jeune épouse réservaient alors déjà aux collègues et amis de passage. Et ce culte s'est prolongé en leur descendance, puisque deux des quatre enfants dont la présence a achevé d'illuminer ce foyer, se sont fait, dans l'art musical, une renommée qui dépasse nos frontières.

La mort brutale de Paul Fallot a mis en deuil, non seulement la Géologie française, mais tous les géologues du monde. L'Académie des sciences s'en trouve profondément atteinte. Puisse cette unanime tristesse, et le culte fidèle que ses confrères lui garderont, aider Mme Paul Fallot et ses enfants à supporter la cruauté de cette épreuve.

(*) Séance du 6 mars 1961.

CORRESPONDANCE.

La **Société française de Métallurgie** annonce qu'elle organise une série de Conférences sur l'Œuvre de **Pierre Chevenard** dans la Métallurgie scientifique.

L'Académie est informée :

— de l'Assemblée plénière que tiendra le **Committee on Space Research** (**COSPAR**), à Florence, Italie, du 7 au 10 avril 1961 ; la France y sera représentée par son délégué au COSPAR, M. **Paul Muller**.

— de trois **symposiums** organisés par **The Chemical Society**, de Londres, à l'occasion de sa Séance anniversaire, qui se tiendront à Sheffield, Grande-Bretagne, du 3 au 5 avril 1962.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **Clément Bressou** :

Encyclopédie du froid. *Le lait et le froid. Les produits laitiers (Laits, crèmes, beurres, fromages, crèmes glacées) et leur traitement frigorifique*, par Jean Jacquet et Roger Thévenot.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Commissariat à l'énergie atomique. *Contribution à l'étude de l'action des champs électromagnétiques sur les corrélations angulaires des rayonnements nucléaires*, par Pierre Lehmann (Thèse, Paris).

2° Yves Le Grand. *Vision des couleurs.* Conférence donnée au Palais de la Découverte le 17 décembre 1960.

3° *Lettres de Théodore Schwann* (1810-1882), éditées et annotées par Marcel Florkin.

4° Congrès géologique international. Commission de stratigraphie. *Lexique stratigraphique international.* Volume III. *Asie.* Fascicule 7 b : *British Borneo.* Deuxième édition.

5° *Comptes rendus du Comité national français de géodésie et géophysique, année* 1959, publiés par André Gougenheim.

6° The Ciba Foundation for the promotion of international co-operation in medical and chemical research. *Report for* 1960.

7° Ministère de l'économie nationale du Maroc. Service de la Carte géologique. 500 000e. *Feuille Ouarzazate.*

8° Société des naturalistes de Moscou. Ilya I. Metchnikov. *Izbrannye raboty po Darvinizmou (Choix de travaux sur le Darwinisme).*

9° Université de Moscou. *Filosofskie voprosy estestvoznanija. (Questions philosophiques d'histoire naturelle.)* I. *Filosofsko-teoretitcheskie voprosy Mitchourinskogo outchenija. (Questions théoriques sur l'enseignement de Mitchourine.)* II. *Nekotorye filosofsko-teoretitcheskie voprosy fiziki, matematiki i khimiki. (Quelques questions théoriques de physique, mathématique et chimie.)* III. *Geologo-geografitcheskie nauki (Sciences géologico-géographiques).*

10° Georgiĭ Petrovitch Gorchkov, Aleksandra Fedorovna Iakouchova. *Obchtchaja geologija (Géologie générale).*

11° Georgiĭ Pavlovitch Leonov. *Istoritcheskaja geologija (Géologie historique).*

12° Gleb Dmitrievitch Ajgireĭ. *Strukturnaja geologija (Géologie structurale).*

13° IVAN VASIL'EVITCH POPOV. *Injenernaja geologija* (*Géologie appliquée*).

14° VLADIMIR IVANOVITCH SMIRNOV. *Geologitcheskie osnovy poiskov i razvedok roudnykh mestorojdeniĭ* (*Principes géologiques de recherches et fouilles de gisements miniers*).

15° GRIGORIĬ FEDOROVITCH KRACHENINNIKOV. *Ouslovija nakoplenija ouglenosnykh formatsiĭ S. S. S. R.* (*Conditions de sédimentation des formations carbonifères en U. R. S. S.*).

16° PETR NIKOLAEVITCH MARKOV. *Geologorazvedotchnoe delo* (*Le problème de la recherche géologique*).

17° V. A. KOVDA, I. V. IAKOUCHEVSKAJA, A. N. TIOURIOUKANOV. *Mikroelementy v potchvakh sovetskogo Soiouza* (*Microéléments dans le sol de l'Union soviétique*).

18° NIKOLAĬ NIKANOROVITCH BOLYCHEV. *Proiskhojdenie i evolioutsija potchv Takyrov* (*Origine et évolution des sols « Takyr »*).

19° *N. E. C. research and development.* Technical journal of Nippon Electric Co, n° 1.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

ASTRONOMIE FONDAMENTALE. — *Analyse des inégalités de la rotation de la Terre. I. La méthode et le terme annuel.* Note (*) de M. **André Danjon**.

Le changement de régime de la rotation de la Terre survenu en juillet 1959 et que j'ai décrit dans les Notes ([1]), ([2]) et ([3]), a fait l'objet de controverses au cours des deux Symposiums tenus en juillet 1960 à Helsinki, et consacrés l'un au *Service International des Latitudes*, l'autre à l'*événement de juillet* 1959. Des résultats contradictoires ayant été obtenus à l'aide d'observations indépendantes, réduites selon des méthodes différentes ([4]), il y a lieu d'examiner en détail la méthode que j'ai cru devoir adopter.

En 1955, l'Union Astronomique Internationale (U. A. I.) avait chargé le Bureau International de l'Heure (B. I. H.) de publier à des intervalles rapprochés les corrections de longitude des divers observatoires, nécessaires pour ramener les déterminations de temps au même pôle invariable, et d'annoncer chaque année les corrections correspondant à la variation annuelle de la rotation de la Terre. Le temps brut fourni par l'observation des étoiles étant désigné par TU 0, on a désigné par TU 1 ce même temps corrigé du mouvement du pôle, et par TU 2 ce temps corrigé en outre de la variation saisonnière. Le temps universel TU 2 est donc réputé exempt d'inégalités à courtes périodes, et c'est lui que la plupart des auteurs ont comparé au temps défini par les étalons de fréquence à césium ou à ammoniac. Ces auteurs ont formé la différence TA — TU 2 (ou la différence de signe contraire), TA désignant ici le temps déterminé par un ou plusieurs étalons de fréquence.

Au cours de mes recherches, je m'étais aperçu que, si l'on appliquait aux résultats donnés par l'astrolabe impersonnel de l'Observatoire de Paris les corrections du B. I. H., la différence TA — TU 2 offrait des variations résiduelles à courte période relativement importantes. Valables, selon toute probabilité, pour ce qu'on appelle l'Horloge Moyenne, c'est-à-dire globalement pour les 23 Observatoires associés au B. I. H., les corrections publiées ne pouvaient pas s'appliquer à un observatoire donné, pris en particulier ([7]). J'ai montré dans la suite ([8]), ([9]), ([10]) comment on devait, pour un lieu et un instrument déterminés, tirer des observations elles-mêmes les corrections nécessaires pour éliminer les variations à courtes périodes du temps brut TU 0. Le temps corrigé par la méthode que je préconise pouvant présenter des écarts sensibles par rapport au temps TU 2

obtenu à l'aide des corrections du B. I. H., je le désignerai ici par la notation TCI, rappelant qu'il s'agit d'un temps corrigé plus complètement de ses inégalités à courte période. Les divergences constatées à Helsinki sont dues, principalement, à l'importance de l'écart TU 2 — TCI. C'est cet écart qu'il convient d'étudier tout d'abord (dans mes précédentes publications, j'ai désigné par Tap le temps TCI relatif à l'astrolabe impersonnel de l'Observatoire de Paris).

1. L'U. A. I. a recommandé en 1958 de substituer le pôle moyen au pôle classique du Service International des Latitudes. Pour éviter une discontinuité dans les tableaux du B. I. H., on est passé progressivement d'un pôle à l'autre par une marche continue étalée sur les derniers mois de l'année 1958. On ne peut donc utiliser sans précaution les données du B. I. H. pour une étude précise de la rotation de la Terre.

2. Les déterminations astronomiques de temps sont affectées d'erreurs systématiques non négligeables, de caractère annuel, et *propres à chaque observatoire*. Ce sont : 1° les effets des variations locales, réelles ou apparentes, de la verticale; 2° les erreurs systématiques $\Delta\alpha_\alpha$ du catalogue utilisé. En deux stations dont les latitudes ne diffèrent que de quelques degrés, il est possible d'observer les mêmes étoiles fondamentales avec des instruments des passages ou des astrolabes impersonnels; mais si l'on emploie des lunettes zénithales photographiques (P. Z. T.) dont le champ ne s'étend guère qu'à une dizaine de minutes de degré de part et d'autre du zénith, les étoiles observées aux deux stations sont différentes, et, sauf de rares exceptions, elles ne comprennent pas de fondamentales. Je renvoie à un Mémoire de B. Guinot ([5]) pour la correction des erreurs systématiques du catalogue des étoiles observées avec les astrolabes impersonnels; la même méthode est applicable aux catalogues zénithaux.

La différence TA — TU 0 qu'il s'agit d'analyser comprend :

1° Une variation *chandlérienne* d'origine polaire (nutation libre; période : environ 435 jours);

2° diverses variations de période annuelle :

a. terme polaire (nutation forcée);

b. variation saisonnière de la rotation de la Terre;

c. éventuellement, variation Est-Ouest de la verticale;

d. erreur systématique du catalogue des étoiles observées.

Leur somme sera désignée ici comme le *terme annuel*; elle varie nécessairement d'une station à une autre.

3° une variation *progressive* non décomposable en une somme de termes à courte période. C'est elle qui subsiste dans TCI, après l'élimination des termes énumérés ci-dessus. Si l'élimination a été complète, la variation progressive est indépendante du lieu d'observation.

Au lieu de sommer les deux termes polaires, comme on le fait habituellement, je traite à part le terme chandlérien sans chercher à connaître la nutation forcée qui se trouve incluse dans le terme annuel. Je désigne

dans ce qui suit par TU 1/2 le temps brut dépouillé de sa variation chandlérienne seule (c'est-à-dire de l'un seulement des deux termes polaires).

Calcul de TU 1/2. — Le calcul de la composante chandlérienne du mouvement du pôle n'offre guère d'aléa parce qu'il est facile à contrôler. En effet, on peut la déduire de mesures de latitudes ou de longitudes faites séparément ou simultanément, soit en un seul lieu, soit en plusieurs. En analysant les observations à l'astrolabe faites à Paris, de 1956 à 1960, et rapportées à un catalogue amélioré, B. Guinot et S. Débarbat [6] ont montré que, dans cet intervalle, la polhodie chandlérienne pouvait être assimilée à un cercle de 0",22 de rayon, décrit d'un mouvement uniforme. Il semble que la nutation libre change assez brusquement d'amplitude lorsqu'elle se trouve en opposition de phase avec la nutation forcée; ce cas ne s'est certainement pas présenté au cours des années qui nous intéressent plus spécialement ici. A la suite d'une nouvelle discussion, pour laquelle j'ai admis 1,19 an pour la période de Chandler, j'ai adopté la formule générale suivante que j'ai utilisée dans l'intervalle de 1956 à 1960 inclus :

$$\mathrm{TU}\,1/2 - \mathrm{TU}\,0 = 15,3\,\mathrm{tg}\,\varphi \sin\frac{2\pi}{1,19}(t - 1957,557 + 1,19\,\mathrm{L});$$

elle fournit la correction de longitude en millisecondes, φ étant la latitude de la station, et L sa longitude, exprimée en fraction de la circonférence.

Détermination du terme annuel. — Il s'agit maintenant d'analyser TA — TU 1/2 pour en éliminer le terme annuel (au sens défini plus haut), ce qui ne peut se faire que si l'on pose *a priori* certaines hypothèses, à savoir : que le terme annuel est périodique ou presque périodique, que sa variation se reproduit d'année en année semblable à elle-même; en outre, que la différence TA — TCI varie d'une manière continue, ainsi que ses dérivées première et seconde par rapport au temps, sauf aux époques où apparaissent de brusques changements de régime. Si de tels changements étaient fréquents, l'analyse de la fonction TA — TU 1/2 deviendrait sinon impossible, du moins très incertaine.

Les étapes successives de l'analyse à laquelle j'ai soumis les résultats obtenus avec l'astrolabe impersonnel de l'Observatoire de Paris ont été décrites en détail [7], [8], [9] et [10]. La méthode de calcul n'a atteint sa forme actuelle qu'en 1959 [10], mais, dès le symposium de Moscou, en août 1958, j'avais pu présenter une formule d'interpolation de TCI reposant sur deux années d'observation, et qu'une troisième année a pleinement confirmée. Elle a brusquement cessé de représenter les observations en juillet 1959.

La méthode d'analyse comporte nécessairement une itération : une première approximation fournit un tracé empirique de la courbe annuelle dont on se sert pour passer de TU 1/2 à TCI. La courbe provisoire de TA — TCI ainsi obtenue présente encore des ondulations de période annuelle; on les adoucit, soit à main levée, soit, plutôt, à l'aide d'un polynome d'interpolation. En retranchant les valeurs individuelles de TU 1/2 des

valeurs adoucies de TCI, on obtient des valeurs améliorées du terme annuel avec lesquelles on retrace la courbe annuelle en seconde approximation; après quoi, on recommence toutes les opérations, et ainsi de suite. Lorsque les observations sont homogènes, on parvient, après deux ou trois essais, à une solution stable, qu'une nouvelle opération ne modifie pas sensiblement. Lorsqu'on a obtenu la courbe annuelle pour une station, on peut réduire le nombre des essais pour un autre observatoire, en formant l'écart des différences TA — TU 1/2 pour les deux stations, et en cherchant sa variation annuelle. Le terme annuel de la seconde station est égal à celui de la première corrigé de cette variation; on procède ensuite, comme ci-dessus, à son amélioration par itération.

Les courbes annuelles. — La figure 1 représente les courbes annuelles obtenues comme il vient d'être dit pour l'*Observatoire de Paris* (P), le *Royal Greenwich Observatory* à Herstmonceux (H), l'*Observatoire de Neuchâtel* (Suisse) (N) et le *Naval Observatory* de Washington (W). Comme on devait s'y attendre, ces courbes qui, rappelons-le, ne représentent pas la variation annuelle de la rotation de la Terre, mais la somme de toutes les variations annuelles affectant TU 0, diffèrent notablement les unes des autres. Les termes polaires annuels des trois stations situées en Europe occidentale sont peu différents; on ne sait rien des variations de la verticale en ces trois points; jusqu'à preuve du contraire, il convient donc d'attribuer les différences entre les courbes annuelles principalement aux erreurs des catalogues, lesquels sont *entièrement différents*. Le temps écoulé depuis la mise en service des nouveaux instruments est maintenant suffisant pour que le raccordement en chaîne des groupes d'étoiles de chacun des programmes d'observation soit possible dans de bonnes conditions. Si l'on reprenait la réduction des observations avec des catalogues améliorés, on obtiendrait très probablement des courbes P, H et N beaucoup plus proches les unes des autres. Un écart sensible persisterait pour la courbe W, le terme polaire annuel de Washington étant presque en quadrature de phase avec celui des stations européennes. La connaissance de cet écart serait du reste précieuse.

La révision du catalogue de Paris est presque achevée et l'on sait, dès maintenant, que les corrections admises jusqu'à présent ([5]) ne seront modifiées que de ± 2 ou 3 ms au maximum.

La courbe annuelle de Washington a été obtenue sans aucune difficulté. Pour utiliser au mieux les observations de Neuchâtel ([11]), qui couvrent un laps de temps plus court que les autres, on a formé d'abord les différences N—W comme il est dit ci-dessus. Les observations de Herstmonceux paraissent avoir été interrompues à deux reprises, en 1956 et en 1957; d'autre part, il semble que les déterminations obtenues en février et mars 1957, et du mois de septembre 1957 jusqu'au début de février 1958 soient affectées d'erreurs systématiques. Pour ces deux raisons, la courbe annuelle H ne paraît pas aussi sûre que les autres, mais la révision du catalogue permettrait vraisemblablement d'en améliorer le tracé. Les valeurs que j'ai utilisées pour Herstmonceux et pour Washington sont celles que j'ai relevées sur le diagramme de Miss Penny ([4]). Je sais qu'il eût été

préférable de remonter aux observations individuelles, mais la discussion ayant porté à Helsinki sur ce diagramme, j'ai cru pouvoir, à mon tour, en utiliser les données.

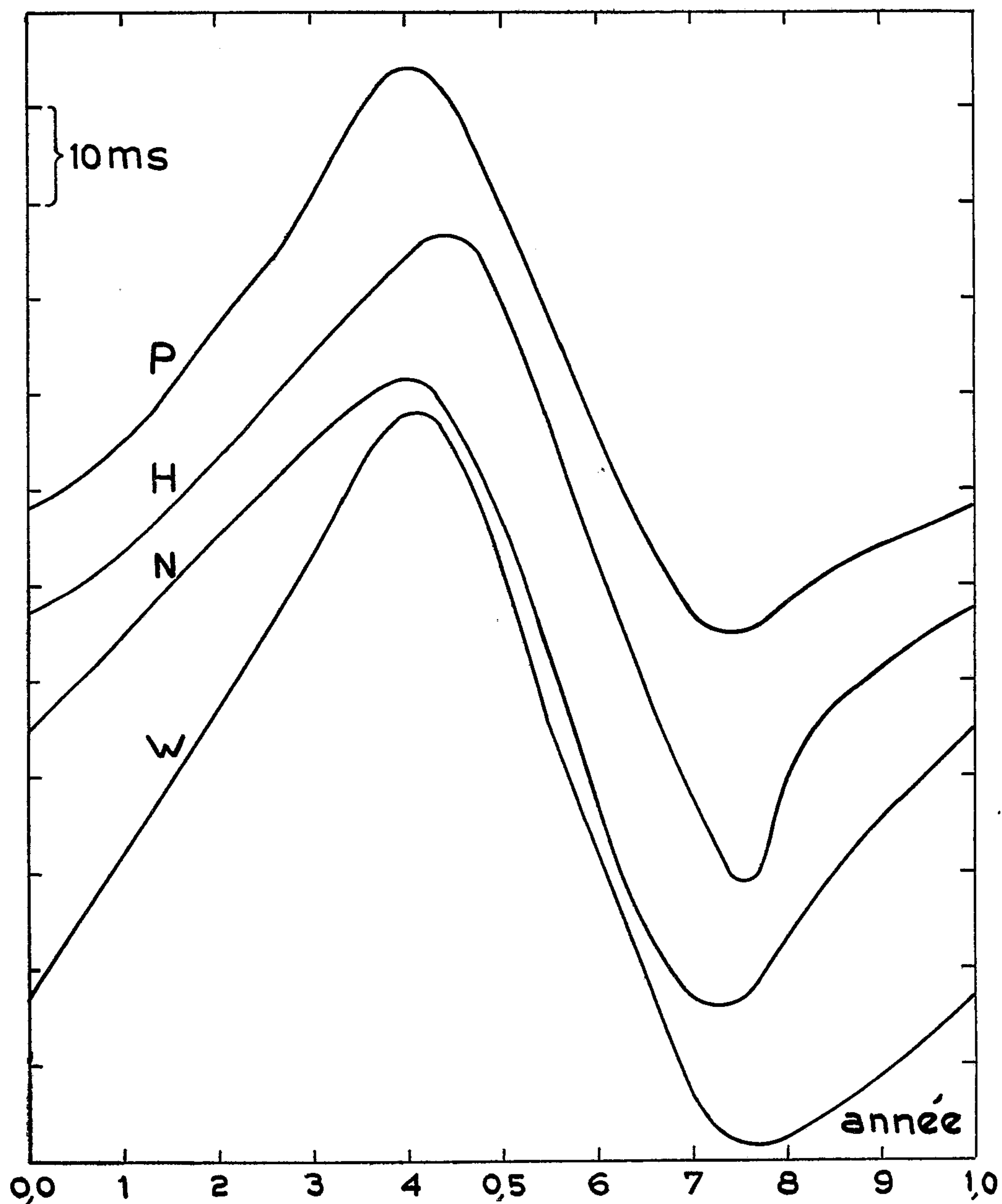


Fig. 1. — Courbes annuelles pour Paris (P), Herstmonceux (H), Neuchâtel (N) et Washington (W). En ordonnées, les origines sont espacées de 15 ms, afin d'éviter la superposition des courbes.

Comme on a pu en juger, l'établissement des courbes annuelles repose essentiellement sur l'utilisation de trois années d'observation antérieures à l'événement de juillet 1959. La publication des observations de l'année 1959, sous une forme détaillée, a été demandée aux observatoires

participants. Il est bien évident qu'à elles seules, elles ne fourniront pas à la fois le tracé de la courbe annuelle et celui de la courbe représentant la variation progressive. Seule, l'exploitation de plusieurs années consécutives peut conduire à la solution la plus probable du problème posé, et qui, en théorie, sinon en pratique, paraît largement indéterminé.

La variation progressive TA — TCI fera l'objet d'une autre Note.

(*) Séance du 27 mars 1961.

(1) A. Danjon, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2254.

(2) A. Danjon, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1399.

(3) A. Danjon, *Variations de la rotation de la Terre liées aux éruptions solaires du* 23 *février* 1956 *et des* 10-14 *juillet* 1959. Communication écrite, distribuée en juin 1960 aux Membres du Symposium sur l'événement de juillet 1959 (Helsinki, 28 juillet, 1960).

(4) C. J. A. Penny, *Comparaison of Time determined by the Rotation of the Earth with Time obtained from Atomic Frequency Standards.* Communication présentée aux deux symposiums d'Helsinki (juillet 1960) par C. A. Murray.

(5) B. Guinot, *Bull. Astr.*, 22, 1958, p. 1-71.

(6) B. Guinot et S. Débarbat, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2124.

(7) A. Danjon, *Darwin Lecture M. N. R. A. S.*, 118, 1958, p. 411-431.

(8) A. Danjon, *Astr. J.*, 64, 1959, p. 102.

(9) A. Danjon, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2061.

(10) A. Danjon, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 206.

(11) Ces observations m'ont été communiquées aimablement par l'Observatoire de Neuchâtel et le Laboratoire Suisse de Recherches Horlogères.

(*Observatoire de Paris.*)

EMBRYOLOGIE VÉGÉTALE. — *Proarchétypes, Archétypes et Sous-archétypes en embryogénie. II. Les Proarchétypes dans la deuxième période du système embryogénique.* Note [*] de M. **René Souèges.**

Dans la série C′, la notion de Proarchétype se trouve liée aux rapports directs du type nouveau avec l'Archétype correspondant; elle ne joue, dans le cadre de la série, qu'à l'échelle des variantes globuleuses des sous-séries a'_1, b'_1, c'_1 ; elle présente des caractères de primitivité par rapport aux variantes filamenteuses correspondantes.

Avec la deuxième période qui est la suite nécessaire de la série C de la première, qui lui est liée à la manière du maillon d'une chaîne, nous nous trouvons en présence de Types embryonomiques que nous considérons comme plus évolués et au sujet desquels la notion de Proarchétypes perd beaucoup de sa force, ne conservant que celle, toute relative, qui préside aux rapports directs du Proarchétype avec son Archétype proprement dit, son correspondant.

DEUXIÈME GRANDE DIVISION ou DEUXIÈME PÉRIODE du SYSTÈME
(Les lois du développement s'appliquent à la cellule apicale du proembryon bicellulaire)

Série A′	Série B′	Série C′					
A'_1, A'_2	B'_1, B'_2	C'_2					
		Sous-série a'		Sous-série b'		Sous-série c'	
		a'_1	a'_2	b'_1	b'_2	c'_1	c'_2
9e Groupe	10e Groupe	11e Groupe	12e Groupe	13e Groupe	14e Groupe	15e Groupe	16e Groupe

Les séries, sous-séries et groupes embryogéniques de la deuxième période du système embryogénique.

Les raisons qui ont été invoquées pour considérer comme forme dérivée la tétrade en C_2 [1], dont dépend la série C et de laquelle dérive la deuxième période, sont les suivantes : 1° les divisions d'où procède la construction du corps embryonnaire n'obéissent pas strictement à la troisième loi des mitoses de segmentation; 2° la disposition superposée de ses éléments conduit à une différenciation plus précoce de ses parties; 3° son état filamenteux s'écarte de l'état généralement globuleux qu'elle offre chez les Ptéridophytes; 4° elle n'a été rencontrée le plus souvent que chez les Dicotylédones, plantes passant pour occuper le degré le plus élevé dans

la classification naturelle; 5° elle est la tétrade qui préside à l'enchaînement des périodes suivantes successives.

Dans la deuxième période, les lois du développement ne s'appliquent pas au zygote mais à sa cellule-fille supérieure, la cellule apicale, la cellule basale ne prenant aucune part à la construction de l'embryon ou de la plante. Par voie de conséquence, les quatres éléments, fournis par la cellule apicale engendrée à la deuxième génération de cette cellule, constituent une tétrade nouvelle qui doit être seule considérée et comprise seule dans toute expression des lois du développement. Elle sera appelée *tétrade deuxième*, la tétrade *première* étant celle qui est directement engendrée par le zygote ou cellule embryonnaire primordiale. Cette tétrade deuxième peut parfois être arrêtée dans son développement, réduite à une simple triade, la cellule basale demeurant indivise ou se trouvant retardée dans ses segmentations.

Si l'on considère les formes, généralement octocellulaires, qui dérivent, à la troisième génération de la tétrade en C_1, on constate que la cellule terminale *cc*, de cette tétrade, se comportant comme la cellule apicale du proembryon bicellulaire peut prendre une cloison verticale, oblique ou transversale et donner ainsi naissance à trois nouveaux types de formes qui seront les prototypes de trois *sous-séries* **a**, **b** et **c**. Ces trois sous-séries seront au départ des trois séries A′, B′, et C′, de la deuxième période.

Si l'on veut bien admettre, en outre, que, dans chacune de ces trois sous-séries, la cellule subterminale, *cd*, sœur de *cc*, peut elle-même se diviser longitudinalement ou transversalement on obtient, dans chacune des trois sous-séries, deux variantes, c'est-à-dire de nouvelles tétrades globuleuses ou filamenteuses, qui commanderont deux groupes embryogéniques différents, soit a_1 et a_2, b_1 et b_2, et c_1 et c_2.

Les variantes a_1, b_1 et c_1 seront mères de *Proarchétypes* par rapport aux formes a_2, b_2, c_2 qui représenteront les Archétypes proprement dits correspondants. Dans la première période, elles commanderont les 3e, 5e et 7e groupes qui trouvent place en rapport avec les 4e, 6e et 8e; dans la deuxième période, les 11e, 13e et 15e groupes en rapport avec les 12e, 14e et 16e.

Dans les séries A′ et B′ de la deuxième période, il y aura lieu de tenir compte, comme dans la première période, des formes en A_1 et B_1, différant des formes en A_2 et B_2, par la direction plus ou moins verticale et non transversale de la paroi de segmentation dans le blastomère *cd*.

EXEMPLES DE PROARCHÉTYPES DANS LA DEUXIÈME PÉRIODE :

SÉRIE A′ (*Neuvième groupe embryogénique*). — Dans ce groupe doivent être rapportées à un même Proarchétype les espèces suivantes : *Melilotus arvensis* Vallr., *Orobus vernus* L. *Ononis repens* L., *Vicia sepium* L. *V. sativa* L. et *V. Faba* L., correspondant à l'Archétype proprement dit du *Medicago Lupulina* L. et relevant du mégarchétype VI, défini par la formule $cb = s$. Cette formule est également celle du Proarchétype, mais celui-ci offre, à la deuxième génération à partir de la cellule apicale, une

tétrade *seconde* en A_1, avec *cb* indivis, et non en A_2. Les autres différences sont secondaires; elles n'intéressent nullement la répartition des potentialités constructives; chez l'*Ononis*, par exemple, il apparaît seulement une triade, *cd* demeure indivise et donne la troisième vésicule du suspenseur, les deux autres, inférieures, étant fournies par les deux cellules-filles *m* et *ci* superposées, de la cellule basale; la tétrade première est linéaire, en C_2, elle est en A_2 chez l'Archétype.

La tétrade *première* est en C_1 chez le *Melilotus*; de même chez les *Vicia*. Parfois, en outre, chez les *Vicia*, les quadrants engendrés par *cc* ont tendance à se grouper en tétraèdre.

Série B′ (*Dixième groupe embryogénique*). — Seraient à ranger dans les Proarchétypes de ce groupe deux espèces relevant, comme les précédentes, du mégarchétype VI, défini par la formule $cd = s$, le *Pisum sativum* L. avec tétrade *première* en C_1, et vraisemblablement, le *Lupinus polyphyllus* Lindl. avec tétrade *première* en B_1. Elles offrent une tétrade *seconde* en B_1; on ne connaît pas d'Archétype correspondant dérivant de B_2. Cependant, chez les *Pisum*, des octants se constituent comme dans un Archétype véritable; les deux éléments juxtaposés dissemblables, issus de *cc*, engendrant quatre quadrants disposés en tétraèdre, qui, à la génération suivante, la quatrième à partir de la cellule apicale, donnent huit octants disposés en deux étages, *l* et *l′*, de quatre. Dans l'étage, *l′*, deux assises *ph* et *p* sont génératrices, l'une de la partie hypocotylée, l'autre d'un massif hypophysaire.

Chez le *Lupinus* apparaissent des processus bien particuliers le développement offrant de grandes difficultés à l'interprétation des homologies; cependant les deux cellules terminales, *cc* et *cd* de la tétrade première, puis *cc′* et *cd′* de la tétrade seconde, sont nettement hétérodynames puisqu'elles engendrent des parties du corps bien différentes.

Série C′. — *a. Onzième groupe embryogénique.* — Peut prendre place dans ce groupe à titre de Proarchétype l'*Ervum hirsutum* L., répondant encore à la définition du mégarchétype VI, soit $cd = s$. Il présente une tétrade *première* en C_1 et une tétrade *seconde* également en C_1. On ne connaît pas d'Archétype correspondant à la tétrade seconde en C_2. Les deux éléments juxtaposés en *cd* et les deux éléments également juxtaposés en *cb* se convertissent en quatre vésicules cénocytiques semblables à celles qui s'observent chez les *Vicia* et le *Pisum sativum*; elles représentent de même un suspenseur *s. stricto*.

Les deux éléments *ce* et *cf* superposés, de la tétrade *seconde* engendrent une tétrade *troisième* en A_1 dont les éléments sont homologues de quadrants. Ceux-ci, par cloisons verticales méridiennes produisent 4 octants supérieurs et 4 octants inférieurs; aux dépens de ces derniers se séparent les deux assises, *ph* et *h*, génératrices de la partie hypocotylée et de la zone hypophysaire.

b. Treizième groupe embryogénique. — Se rapportant encore au mégarchétype VI, défini par la formule $cd = s$, on doit, dans ce groupe, considérer comme Proarchétypes le *Fumaria officinalis* L. de la famille des Fumariacées et les *Ononis vernus* L. et *O. tuberosus* L. de la famille des Légumineuses. Leurs correspondants comme Archétypes sont encore inconnus.

La tétrade *première*, chez le *Fumaria*, est en C_2 et la tétrade *seconde* en C_1. La cellule *ce* de celle-ci prend généralement une cloison oblique pour donner deux éléments asymétriquement placés, tandis que sa sœur *cf* se partage par une paroi verticale; les quatre nouveaux éléments, formant une tétrade *troisième* en B_1, ont valeur de quadrants; les deux éléments issus de *ce* donnent ensuite quatre cellules groupées en tétraèdre, homologues d'octants supérieurs; l'élément du sommet se comporte comme une épiphyse, les trois autres donnent naissance à la partie cotylée *s. stricto.* En *cf.* se séparent quatre cellules circumaxiales homologues d'octants inférieurs; elles produisent la partie hypocotylée et le complexe hypophysaire. Le blastomère *cd* contribue à la génération d'un suspenseur massif composé d'éléments uninucléés.

Chez les *Orobus*, les tétrades *première* et *seconde* sont en C_1. Les éléments *ce* et *cf* engendrent quatre quadrants représentant une tétrade *troisième* en B_1; à la génération suivante se séparent, aux dépens de *ce*, quatre octants supérieurs avec différenciation de l'un d'eux au sommet, comme cellule épiphysaire, et, aux dépens de *cf*, quatre octants inférieurs engendrant la partie hypocotylée et l'hypophyse. Enfin *cd* produit deux grosses vésicules plurinucléées, qui, avec les deux vésicules semblables originaires de *cb*, contribuent à la formation du suspenseur.

c. Quinzième groupe embryogénique. — Dans ce groupe se range le *Lens esculenta* Mœnch qui doit être considéré comme un Proarchétype, mais ne possède pas encore de correspondant Archétype. Il répond, comme les espèces précédentes, à la formule du mégarchétype VI : $cd = s$. Les tétrades *première* et *seconde* sont en C_1; la tétrade *troisième*, engendrée aux dépens des éléments *ce* et *cf* de la tétrade seconde, est encore en C_1; elle comprend, au sommet, deux éléments superposés *cg* et *ch* issus de *ce* donnant l'un une épiphyse, l'autre la partie cotylée *s. stricto.*

Les éléments *cf*, *cd* et *cb* se comportent comme chez les *Orobus*.

d. Le *Chelidonium majus* L. de la famille des Fumariacées, appartenant à la deuxième période, offre des variations tellement profondes qu'on est obligé de le rattacher à des groupes embryogéniques différents, toujours cependant dans la dépendance du mégarchétype V, de formule $cd = co + s$. Dans la plupart des cas, il se comporte comme Proarchétype.

La tétrade *première* est quelquefois en C_1, mais le plus souvent en C_2 et la tétrade *seconde*, parfois soit en A_2, ce qui fait ranger la plante dans le neuvième groupe, soit en C_2, d'où sa place dans le seizième groupe. Mais il

apparaît, plus souvent semble-t-il, une tétrade *seconde* en B_1 qui commande le treizième groupe, ou bien en C_1 de laquelle procède le quinzième; par ces tètrades en B_1 et en C_1 la plante se comporte comme Proarchétype.

On peut admettre que la forme en C_1 du quinzième groupe trouve son Archétype correspondant dans la forme en C_2 du seizième.

(*) Séance du 27 mars 1961.

(1) *Voir*, tout particulièrement, au sujet de la Note précédente (p. 1537), les figures représentant les six catégories de tétrades, A_1 et A_2, B_1 et B_2, C_1 et C_2.

(*Laboratoire de Botanique générale, Faculté de Pharmacie de Paris.*)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ARITHMÉTIQUE. — *Au sujet d'une propriété caractéristique des nombres premiers de forme* $N = 6p'n + 1$. Note (*) de M. **Stéphane Thouvenot**, présentée par M. René Garnier.

A. Notations employées, rappel de résultats antérieurs. — 1. On considère deux nombres a, b quelconques premiers, ainsi que $(a+b)$, avec un nombre premier absolu N de la forme $N = 2q + 1$ et l'on définit par Δ_n l'expression

$$\Delta_n = (a+b)^n + (-1)^n (a^n + b^n).$$

On a montré dans une Note précédente [1] qu'on savait exprimer Δ_n en fonction de $\varpi = (a+b)^2 - ab$ et de $t = (a+b)\,ab$. Δ_n est de la forme

$$\Delta_n = A\psi_n(\varpi^3, t^2),$$

A étant égal à ϖ, t, ϖ^2, ϖt, 1, $\varpi^2 t$, si le reste de la division de n par 6 est égal à 2, 3, 4, 5, 0, 1.

Dans cette même Note on a examiné l'éventualité où $\Delta_i \equiv 0$ (N), et l'on a indiqué comment se présentaient pour j variable les expressions Δ_{i+j} pour le module N en posant $\Delta_{i+1} \equiv 2x$ (N), $\Delta_{i+2} \equiv 3y$ (N). On a donné la relation

$$(27y^2 - 4x^2\varpi)y - 8x^2(\varpi y - tx) \equiv (27t^2 - 4\varpi^3)t^i \quad (N)$$

qui lie x, y, ϖ, t, i, quels que soient a, b, i et N.

2. Il est possible d'aller plus loin et de caractériser, par rapport au module N, grâce à des polynomes en ϖ, t, x et y, les expressions Δ_n pour des valeurs de l'indice n égales à $2(i-1) + n'$, $3(i-1) + n'$, $4(i-1) + n'$ ($n' = 0, 1, 2, 3$). Il apparaît alors que deux cas particuliers méritent d'être approfondis.

3. *Cas où* $\Delta_{2i} \equiv 0$ (N) *en même temps que* $\Delta_i \equiv 0$ (N). — On peut alors vérifier que si λ n'est pas multiple de 3, $\Delta_{\lambda i} \equiv 0$, et que si $\lambda = 3\lambda'$, $\Delta_{3\lambda' i+1} \equiv 0$; N est donc de la forme $3pi + 1$.

Entre x et y existe, en dehors de la relation rappelée au nº 1, une deuxième relation

$$54(\varpi y - tx)y \equiv \varpi(27y^2 - 4x^2\varpi) \quad (N).$$

On peut alors montrer que u, vérifiant $x \equiv uy$ (N), vérifie aussi la relation simple

$$4u^2\varpi^2 - 54ut + 27\varpi \equiv 0 \quad (N).$$

Exemples :

$\Delta_6 \equiv 0$ (19) et $\Delta_{12} \equiv 0$ (19) sont compatibles entre eux et avec $\Delta_{37} \equiv 0$ (19);

$\Delta_{10} \equiv 0$ (61) et $\Delta_{20} \equiv 0$ (61) sont compatibles entre eux. On a alors

$$\Delta_{31} \equiv 0, \quad \Delta_{40} \equiv 0, \quad \Delta_{50} \equiv 0 \quad (61).$$

4. *Cas où* $\Delta_{2r+1} \equiv 0$ (N) *en même temps que* $\Delta_{r+1} \equiv 0$. — On a alors

$$N = \mu_{r+1}, \quad \varpi y \equiv tx \quad (N), \quad \Delta_{\lambda r+j} \equiv k^{\lambda} \Delta_{r+j}, \quad k^3 \equiv t^r \quad (N),$$

k étant un coefficient numérique constant quel que soit j.

Si a est égal à 1, on a $k \equiv (-1)^r$ et $t^r \equiv (-1)^r$. La simultanéité énoncée par l'hypothèse ne peut avoir lieu que si :

a. $2p$ n'étant pas multiple de 3, N divise le coefficient numérique résultant de l'élimination de ϖ^3 (ou de t^2) entre les polynomes homogènes $\psi \equiv 0$ (N) caractérisant Δ pour les indices $(r+1)$ et $(2r+1)$. En ce cas $\Delta_{r+1} \equiv 0$ et $\Delta_{2r+1} \equiv 0$ ont en commun un monome $\varpi^3 + \alpha t^2 \equiv 0$ (N).

b. $2p$ étant multiple de 3, on se trouve dans des conditions analogues ou si $\varpi \equiv 0$ (N).

Exemples :

$\Delta_{21} \equiv 0$ (61) et $\Delta_{41} \equiv 0$ (61) sont compatibles. En ce cas $\varpi^3 + 20t^2 \equiv 0$ (61) est le monome commun;

$\Delta_{13} \equiv 0$ (61) et $\Delta_{27} \equiv 0$ (61) sont compatibles, mais seulement pour $\varpi \equiv 0$;

$\Delta_{37} \equiv 0$ (109) et $\Delta_{73} \equiv 0$ (109) sont compatibles pour $\varpi \equiv 0$, mais aussi pour $2\varpi^3 \equiv t^2$ (109) et pour $4\varpi^3 + 27t^2 \equiv 0$ (109).

B. Propriétés des nombres premiers de la forme $N = 2pn + 1$ et $N = 6p'n + 1$. — 5. Appelons L_{2p}^n l'ensemble des nombres a tels que $a^{2p} \equiv 1$ (N) ($N = 2pn + 1$, premier absolu). Les ensembles L_{2p}^n sont tels qu'il est quelquefois possible en additionnant deux nombres a_1 et a_2 de L de retrouver un troisième nombre a_3 (ou $a_3 + N$) également compris dans L. On désignera (pour le triplet a_1, a_2, a_3), par $\varpi_{1,2,3}$, l'expression $\varpi_{1,2,3} = a_3^2 - a_1 a_2$ et par $t_{1,2,3}$ l'expression $t_{1,2,3} = a_1 a_2 a_3$.

L'existence de triplets n'est pas nécessaire; mais dès qu'il y en a un, il y en a $2p$, formant un groupe déduit de a_1, a_2, a_3 par multiplication de ces nombres par chacun des nombres L_{2p}^n.

Mais on peut en outre définir :

1° soit un second groupe déduit d'un second triplet générateur, si pour le premier triplet générateur $\varpi_{1,2,3} \equiv 0$ (N). Cette éventualité n'existe que si $2p$ est multiple de 3;

2° soit un second groupe déduit d'un second triplet générateur, si pour le premier triplet on a $4\varpi_{1,2,3}^3 + 27\,t_{1,2,3}^2 \equiv 0$ (N). Dans cette éventualité les triplets générateurs sont de la forme

$$1, \quad \frac{N-1}{2}, \quad \frac{N+1}{2} \quad \text{et} \quad 1, \quad (N-2), \quad (N-1);$$

3° soit, en général, cinq autres groupes, si le premier triplet ne répond pas à l'une ou l'autre des deux conditions précédentes. Il y a alors $12p$ triplets qui répondent tous à la même condition :

$$w_{1,2,3}^3 + \alpha t_{1,2,3}^2 \equiv 0 \quad (N).$$

La valeur de α est identique à celle qui a été définie au n° 3 ci-dessus.

Exemples :

1. $N = 37$, $n = 3$, $2p = 12$: 2 groupes, 24 triplets :

$$L_{2p}^n = 1, 6, 8, 10, 11, 14, 23, 26, 27, 29, 31, 36.$$

Tous les triplets tels que $w_{1,2,3} \equiv 0$ (exemple : 1, 10, 11 et 1, 26, 27).

2. $N = 61$, $n = 3$, $2p = 20$: 6 groupes, 120 triplets :

$$L_{2p}^n = 1, 3, 8, 9, 11, 20, 23, 24, 27, 28, 33, 34, 37, 38, 41, 50, 52, 53, 58, 60.$$

Tous les triplets tels que $w_{1,2,3}^3 + 20\, t_{1,2,3}^2 \equiv 0$ (exemple : 1, 8, 9; 1, 23, 24; ...).

3. $N = 109$, $n = 3$, $2p = 36$: 10 groupes, 360 triplets :

$$L_{2p}^n = 1, 2, 4, 8, 16, 17, 19, 23, 27, 32, 33, 34, 38, 41, 43, 45, 45, 54, 55, \ldots, 107, 108.$$

Deux groupes tels que $w_{1,2,3} \equiv 0$ (1, 45, 46 et 1, 53, 54).
Deux groupes tels que $4w_{1,2,3}^3 + 27\, t_{1,2,3}^2 \equiv 0$ (1, 54, 55 et 1, 107, 108).
Six groupes tels que $2w_{1,2,3}^3 \equiv t^2$ (1, 16, 17; 1, 32, 33; 1, 33, 34; ...).

6. Si $2p$ est multiple de 3, il y a nécessairement des triplets; et il y a nécessairement deux groupes de $2p$ triplets tels que $w_{1,2,3} \equiv 0$. *Cette propriété est caractéristique des nombres premiers de la forme* $N = 6p'n + 1$.

C. Étude de $a^n + b^n \equiv c^n$ (N). — 7. *Si* N *est de la forme* $N = 2pn + 1$, N divise nécessairement a, b ou c si $2p$ n'est pas multiple de 3, a, b, c ou $w_{(n)} = c^{2n} - a^n b^n$ si $2p$ est multiple de 3, sauf dans le cas où les polynomes en $w_{(n)}^3 = (c^{2n} - a^n b^n)^3$ et $t_{(n)}^2 = a^{2n} b^{2n} c^{2n}$ caractérisant Δ_{2p+1} et Δ_{4p+1} sont congrus à 0 par rapport à N.

8. Si $N = 2pn + \beta$ avec $1 < \beta < 2pn$ et si N ne divise, ni a, ni b, ni c, on ne peut avoir $c - a - b \equiv 0$ (N) que si $(n-1)$ et $(N-1)$ ont un facteur commun $(l-1)$ tel que

$$\Delta_l(w_{(n)}^3, t_{(n)}^2) \equiv 0 \quad (N)$$

[ou si $w_{(n)} \equiv 0$ (N) quand n est de la forme $6p' + 1$].

9. Les conditions définies aux n°s 7 et 8 précédents se traduisant par la compatibilité d'expressions de même forme telles que $\Delta_{r+1} \equiv 0$ (N) et $\Delta_{2r+1} \equiv 0$ (N), il y a une corrélation entre les résultats qui se déduisent des propriétés énoncées dans les deux paragraphes ci-dessus.

(*) Séance du 27 mars 1961.
(1) S. Thouvenot, *Comptes rendus*, t. 252, 1961, p. 1890.

(4, *rue Léon-Bonnat, Paris*, 16e.)

ALGÈBRE. — *Sur les rapports entre la complétion et la clôture algébrique des corps commutatifs de caractéristique zéro.* Note (*) de M. **Spiros Zervos**, présentée par M. Maurice Fréchet.

Si K est un corps commutatif de caractéristique zéro algébriquement clos, l'anneau complété de K, par rapport à sa structure uniforme intrinsèque, est un corps *algébriquement clos*. Ceci généralise le résultat classique correspondant pour le corps complexe.

Terminologie et notations : Nous suivons celles de Bourbaki et du chapitre III de notre Thèse [1].

Abréviations : e. t. o., ensemble totalement ordonné; resp., respectivement; $(x_j) = (x_j)$ $(j \in J)$.

I. Préliminaires. — 1. *Généralisation du filtre de Fréchet.* — Soit : J un e. t. o. (la relation d'ordre étant notée $\trianglelefteq$) *sans dernier élément*, E un ensemble non vide, (x_j) $(j \in J)$ une famille d'éléments de E et F l'ensemble des parties A de E telles que A contienne tous les x_j d'indice $j > j_0$ (j_0 parcourt J); F est un filtre, qui sera appelé « filtre engendré par l'e. t. o. (x_j) ».

Cas particulier : $J = \mathbf{N}$; F est alors le filtre de Fréchet.

Définition 1. — Quand E est un espace *topologique*, on dira que « l'e. t. o. (x_j) converge vers $a \in E$ » si, pour tout voisinage V de a, existe un élément $j_V \in J$ tel que $x_j \in V$, quel que soit $j > j_V$.

Définition équivalente : (x_j) converge vers a si le filtre qu'il engendre converge vers a.

Définition 2. — Quand E est un espace *uniforme*, on dira que « (x_j) est un e. t. o. de Cauchy » si l'ensemble $\{ x_{j(j>j_0)} \}$ est aussi petit qu'on veut quand j_0 est assez grand. *Définition équivalente :* (x_j) est de Cauchy si le filtre qu'il engendre est un filtre de Cauchy.

Cas particulier : E = espace *métrique* et $J = \mathbf{N}$. Les définitions précédentes coïncident alors avec les définitions classiques pour les suites dénombrables des points. Cela permet de généraliser directement au cas d'un espace G-*métrique* et des e. t. o. de cet espace plusieurs des raisonnements classiques pour les suites. (G étant un groupe abélien totalement ordonné, noté additivement, on appelle [1] « espace G-métrique » un ensemble E muni de la structure définie par une application $E \to G_+$ vérifiant les axiomes de la distance.)

Exemple : La condition de Cauchy pour les e. t. o. s'énonce : *Pour que* (x_j) *soit de Cauchy, il faut et il suffit que, pour tout élément* $\varepsilon > 0$ *de* G_+, *existe un indice* j_ε *tel que* $|x_{j_1} - x_{j_2}| < \varepsilon$, *quel que soit le couple* (j_1, j_2) *d'indices* $> j_\varepsilon$.

2. Soit K_0 un *corps ordonné*. La K_0-valeur absolue $f: K_0(i) \to K_0$ définie sur $K_0(i)$ par $f(a+bi) = +\sqrt{a^2+b^2}$ (a et $b \in K_0$) et la structure uniforme S de $K_0(i)$ déduite de f seront dites « intrinsèques »; plusieurs de leurs propriétés ont été étudiées dans notre Thèse ([1]). Considérons maintenant un *corps commutatif* K *de caractéristique zéro, algébriquement clos*. D'après la théorie des corps ordonnés d'Artin-O. Schreier, K peut toujours être mis sous la forme $K_0(i)$. On peut donc supposer K muni de f et de S. L'utilisation des e. t. o. de Cauchy rend alors immédiats les faits que *l'anneau complété* $\hat{K}$ (resp. $\hat{K}_0$) de K (resp. K_0) *est un corps* et que $\hat{K} = \hat{K}_0(i)$. C'est ce corps $\hat{K}$ qu'on étudie ci-dessous.

II. Théorème. — *Le corps* $\hat{K}$ *est algébriquement clos.*

Démonstration. — Soit L la clôture algébrique de $\hat{K}$; alors $L = L_0(i)$, où L_0 est une extension ordonnée de $\hat{K}_0$. La L_0-valeur absolue intrinsèque de L induit à $\hat{K}$ une $\hat{K}_0$-valeur absolue qui coïncide avec sa $\hat{K}_0$-valeur absolue intrinsèque; on peut donc utiliser le terme abrégé « valeur absolue », dans tous les cas.

Lemme. — L *ne contient pas d'élément plus grand* (ou, *plus petit*), *en valeur absolue, que tous les éléments strictement positifs de* $\hat{K}_0$.

Démonstration : Comme $\hat{K}_0$ ne possède pas d'élément maximum, le seul cas concevable est celui où $\xi \in L_0$ et $\xi > a$, quel que soit l'élément $a > 0$ de $\hat{K}_0$. $\xi > a$ implique que $\xi^{m+1} > a\xi^m$ ($m \in \mathbf{N}$), donc que $\xi^n > a_{n-1}\xi^{n-1} + \ldots + a_0$, quels que soient les éléments positifs $a_0, \ldots, a_{n-1}$ de $\hat{K}_0$. Donc, ξ ne peut annuler un polynome à coefficients dans $\hat{K}$, contrairement à l'hypothèse $\xi \in L$.

Corollaire. — Si un e. t. o. d'éléments de $\hat{K}$ *est de Cauchy par rapport à* $\hat{K}$ (donc *par rapport à* K), *il est également de Cauchy par rapport à* L *et vice versa.*

Démonstration : La première assertion est conséquence du fait que la partie strictement positive de L_0 ne contient pas d'élément plus petit que tous les éléments > 0 de $\hat{K}_0$; l'autre assertion est évidente.

On peut maintenant procéder à la démonstration du théorème. Soit $\xi^{(1)} \in L$ et soit $\varphi(x) = a_0 + \ldots + a_n x^n$ ($a_\nu \in \hat{K}$) un polynome admettant les zéros $\xi^{(1)}, \ldots, \xi^{(n)}$. En vertu de la définition de $\hat{K}$, a_ν est la limite d'un e. t. o. de Cauchy $(a_j^{(\nu)})$ ($j \in J$) de points de K ($\nu = 0, 1, \ldots, n$); donc (en vertu du corollaire) $(a_j^{(\nu)})$ ($j \in J$) converge vers a_ν *aussi dans* L. Rappelons maintenant que le théorème classique de la continuité des zéros d'un polynome en tant que fonctions de ses coefficients a été étendu dans le chapitre IV de notre Thèse ([1]) au cas d'un *corps commutatif de caractéristique zéro algébriquement clos quelconque* et appliquons-le à $\varphi(x)$, considéré dans L. D'après ce théorème, quand $a_j^{(\nu)} \to a_\nu$ ($\nu = 0, 1, \ldots, n$)

les zéros $\xi_j^{(\mu)}$ du polynome $\varphi_j(x) = a_j^{(0)} + \ldots + a_j^{(n)} x^n$ convergent dans L resp. vers les zéros $\xi^{(\mu)}$ ($\mu = 1, \ldots, n$) de $\varphi(x)$; or, comme les zéros de $\varphi_j(x)$ appartiennent à K (puisque K est algébriquement clos), on peut appliquer à l'e. t. o. de Cauchy $(\xi_j^{(\mu)})$ ($j \in$ J) le corollaire; donc, $\xi^{(\mu)}$ est la limite d'un e. t. o. de Cauchy, par rapport à K, d'éléments de K; donc, $\xi^{(\mu)} \in \hat{K}$ ($\mu = 1, \ldots, n$); donc, $L \subset \hat{K}$.

Cas particulier : K = le corps des nombres algébriques; notre théorème coïncide alors avec le « théorème fondamental de l'algèbre », suivant lequel **C** est algébriquement clos.

Remarques. — 1. De la théorie des corps ordonnés on a utilisé ci-dessous uniquement le fait que K peut être mis sous la forme $K_0(i)$, où K_0 est *ordonné;* le fait que K_0 est, en même temps, *maximal*, n'a pas été utilisé.

2. Les corps de caractéristique zéro qui sont à la fois algébriquement clos et complets s'offrent pour la généralisation de certains résultats de l'Analyse classique [*voir* (1) pour le cas où seule la clôture algébrique est supposée]; or, en vertu du théorème, tout corps commutatif de caractéristique zéro peut être plongé dans un tel corps.

(*) Séance du 27 mars 1961.

(1) *Ann scient. Éc. Norm. Sup.*, 77, 1960, p. 303-410.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la seconde méthode de Liapounoff.*
Note (*) de M. **Maurice Roseau**, présentée par M. Henri Villat.

Soient $A(t)$ une matrice réelle d'ordre n continue dans $t \geqq 0$, et $X(t)$ la matrice de même ordre définie dans $t \geqq 0$ par

(1) $$\frac{dX}{dt} = A(t) X \quad \text{et} \quad X(0) = E \quad (E, \text{ matrice identité}).$$

Cette Note a pour objet d'établir le résultat suivant : s'il existe deux constantes positives α et γ telles que

(2) $$\| X(s).X^{-1}(t) \| \leqq \alpha \exp[-\gamma(s-t)] \quad (s \geqq t \geqq 0),$$

($\| \ \|$ est la norme de la matrice prise égale à la somme des modules des éléments), et si

(3) $$R(s, t) = \int_t^s A(u).X(u).X^{-1}(t)\, du \to 0$$

quand $s - t \to 0$, uniformément par rapport à $s \geqq t \geqq 0$, alors le système différentiel linéaire

(4) $$\frac{dx}{dt} = A(t)\, x,$$

où x est un vecteur de l'espace vectoriel réel à n dimensions, possède une fonction de Liapounoff $V(x, t)$ quadratique par rapport aux composantes de x, c'est-à-dire : il existe deux formes quadratiques $W(x)$, $W_1(x)$ définies positives telles que $W(x) \leqq V(x, t)$, $V'(x, t) \leqq - W_1(x)$, où $V'(x, t)$ est la dérivée de $V(x, t)$ suivant les trajectoires de (4), et, en outre, $V(x, t)$ tend vers zéro quand $x \to 0$ uniformément par rapport à $t \geqq 0$.

Soit, en effet, $G = (g_{ij}(t))$ une matrice réelle d'ordre n différentiable, La dérivée $V'(x, t)$ suivant les trajectoires de (4) de $V(x, t) = (G x, x)$. (produit scalaire) est

$$V'(x, t) = \left(\left(\frac{dG}{dt} + GA + A^* G\right) x, x\right) = (H(x, x)$$

avec

(5) $$H = \frac{dG}{dt} + GA + A^* G$$

(A^*, matrice transposée de A).

Supposant H donnée on peut résoudre l'équation (5) par rapport à G et obtenir la solution particulière :

$$G = -\int_t^{+\infty} [X(s) X^{-1}(t)]^* . H(s) . [X(s) X^{-1}(t)]\, ds$$

qui est bien définie grâce à l'hypothèse (2), si l'on suppose $H(s)$ bornée.

Prenons $H = -E$; on aura

$$V(x, t) = (Gx, x) = \int_t^{+\infty} (X(s) X^{-1}(t) x, X(s) X^{-1}(t, x) ds$$

et

$$V'(x, t) = -(x, x).$$

On a l'inégalité

$$0 < (Gx, x) \leq \frac{\gamma^2 n}{2\alpha} (\Sigma | x_i |)^2,$$

d'où il suit que $V(x, t) \to 0$ quand $x \to 0$ uniformément par rapport à t.

En outre définissant $R(s, t)$ par

$$X(s) X^{-1}(t) = E + R(s, t) \quad \text{ou} \quad R(s, t) = \int_t^s A(u) X(u) X^{-1}(t) du$$

on peut trouver, grâce à l'hypothèse (3), un nombre $\theta > 0$ tel que $s - t \leq \theta$, $s \geq t \geq 0 \Rightarrow \| R(s, t) \| \leq \mu$, avec μ tel que $(n\mu)^2 + 2n\mu < 1/2$. On en déduit que $(Gx, x) \geq (\theta/2)(x, x)$ et ceci prouve que $V(x, t)$ est définie positive.

Application. — Dans une Note antérieure [1] on a montré que l'inégalité (2) est satisfaire pour tout système (4) qui possède une fonction de Liapounoff. Supposant, de plus, vérifiée la condition (3), alors on peut conclure que le système (4) possède nécessairement une fonction de Liapounoff quadratique par rapport aux variables d'espace. Dans le cas où la matrice $A(t)$ est bornée, la validité de la condition (3) est alors acquise et l'on retrouve un résultat que I. G. Malkin avait obtenu par une voie toute différente utilisant la méthode de réduction de Perron à des matrices triangulaires [2].

Si $f(x, t)$ est une fonction vectorielle continue dans $\| x \| < a$, $t \geq 0$, telle que $\| f(x, t) \| = o(\| x \|)$ uniformément par rapport à t et si le système $dx/dt = A(t)x$ satisfait aux conditions (2) et (3), alors la fonction $V(x, t)$ définie plus haut est non seulement fonction de Liapounoff pour ce système, mais l'est aussi pour le système non linéaire

$$\frac{dx}{dt} = A(t)x + f(x, t) \tag{6}$$

et il en résulte par le théorème de Liapounoff que $x = 0$ est une solution asymptotiquement stable de (6).

(*) Séance du 20 mars 1961.

[1] *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1894.

[2] S. LEFSCHETZ, *Differential equations : Geometric theory*, Interscience, 1957.

THÉORIE DES TRANSFORMATIONS. — *Sur la structure des opérateurs moyennes.* Note (*) de M. **Barron Brainerd**, transmise par M. Joseph Kampé de Fériet.

Les opérateurs moyennes (ou opérateurs de Reynolds) ont été étudiés par J. Kampé de Fériet [1], G. Birkhoff [2] et plusieurs autres auteurs. Nous étudions ici ces opérateurs dans un F-anneau borné [3] qui est une généralisation de l'algèbre de Banach L_∞ (S, Σ, μ) sur un espace de mesure finie.

Un opérateur T sur un F-anneau borné R est un *opérateur de Reynolds* s'il satisfait aux conditions suivantes :

T_1. $T(\alpha x + \beta y) = \alpha Tx + \beta Ty$ pour des constantes α, β;
T_2. $x \geqq 0 \Rightarrow Tx \geqq 0$;
T_3. $T|x| = 0 \Rightarrow x = 0$;
T_4. $T\,1 = 1$, où 1 est l'élément unité de R;
T_5. $x_n \downarrow 0 \Rightarrow Tx_n \downarrow 0$;
T_6. $T(xTy) = Tx.Ty$.

On sait que les moyennes spatiales et temporelles de la théorie de la turbulence sont des opérateurs de Reynolds lorsque leurs domaines sont composés seulement de fonctions bornées. Dans ce cas la moyenne temporelle ne dépend pas du temps et la moyenne spatiale ne dépend pas de la position. Nous nous proposons d'étudier ici une généralisation très naturelle des opérateurs de ce genre.

Proposition 1. — *L'ensemble* $B = \{ e \in R \mid e^2 = e \}$ *est une algèbre booléenne σ-complète sous la relation d'ordre de* R.

Proposition 2. — *L'ensemble* $B_0 = \{ e \in B \mid Te = e \}$ *est une sous-algèbre booléenne σ-complète de* B, *et le rang* TR *de* T *est le plus petit* F-*anneau qui contient* B_0.

Soit $G = \{ e \in B \mid Te = \lambda_e 1$, où λ_e est une constante qui dépend de $e \}$. L'algèbre booléenne σ-complète $I = \{ 0, 1 \}$ est une partie de G. Aussi pour G, on voit que (1) $a \in G \Rightarrow 1 - a \in G$, (2) $a_n \in G$ et $a_n \downarrow a$ ou $a_n \uparrow a \Rightarrow a \in G$. A partir de ces remarques, il est possible de démontrer la proposition suivante :

Proposition 3. — *Soit* B' *une sous-algèbre booléenne σ-complète de* B *telle que* $B' \leqq G$. *Alors il existe une sous-algèbre booléenne* M *de* B *qui est la plus grande sous la condition* $M \leqq G$. *Nécessairement* M *est σ-complète.*

Pour tout F-anneau borné R il existe un espace mesurable (S, Σ) et un homomorphisme ψ de la F-structure définie sur $\mathfrak{M}(S, \Sigma_1)$, le F-anneau étant composé des fonctions réelles bornées, et Σ_1-mesurables sur S avec

rang $\psi\mathfrak{M} = \mathrm{R}$. Cette remarque est une conséquence directe de la théorie de la représentation des algèbres booléennes σ-complètes ([4]). Un tel espace (S, Σ) sera dit *un espace de représentation de* R.

Soient R, B, B_0, G, T les objets définis ci-dessus.

Théorème. — *Les conditions suivantes sont équivalentes :*

(i) *Il existe une sous-algèbre booléenne σ-complète* B_1 *de* B *telle que* $\mathrm{B}_1 \subseteq \mathrm{G}$, $\mathrm{I} = \{0, 1\}$ *est une partie propre de* B_1 *et* B *est la plus petite sous-algèbre booléenne σ-complète de lui-même qui contient l'ensemble* $\mathrm{B}_0 \cup \mathrm{B}_1$.

(ii) *Il existe un espace-produit mesurable* $(\mathrm{S}_0 \times \mathrm{S}_1, \Sigma_0 \times \Sigma_1)$ *qui est un espace de représentation de* R *tel que* Σ_1 *supporte une mesure finie* μ *et, si* ψ *est le* F*-homomorphisme de* $\mathfrak{M}(\mathrm{S}_0 \times \mathrm{S}_1, \Sigma_0 \times \Sigma_1)$ *sur* R; *alors, pour* $\psi\hat{f} = f$ *et* $\mathrm{T}\hat{f} = \bar{f}$ *on a* $\psi g = \bar{f}$ *où*

$$g(w_0, w_1) = \int_{\Omega_1} \hat{f}(w_0\gamma)\, d\mu(\gamma).$$

On utilise les résultats suivants pour démontrer ce théorème.

(1) Si S est l'espace de Stone ([4]) pour B_1 il existe un F-isomorphisme de R sur C (S), le F-anneau de fonctions réelles et continues sur S. Les images des éléments de B sont les indicateurs des ensembles ouverts-fermés dans S.

Soit Σ la plus petite σ-algèbre des parties de S qui contient les ensembles ouverts-fermés. Il existe un F-homomorphisme de $\mathfrak{M}(\mathrm{S}, \Sigma)$ sur C (S).

(2) (G. Birkhoff) Soit T un opérateur de Reynolds sur C (S). Il existe une partition $\{\mathrm{X}_\alpha \mid \alpha \in \mathrm{A}\}$ de X en sous-ensembles fermés et disjoints ayant les propriétés suivantes :

(α) Pour chaque $f \in \mathrm{TC}(\mathrm{S})$ et $w_1, w_2 \in \mathrm{X}_\alpha$, nous avons $f(w_1) = f(w_2)$.

(β) Pour chaque $f \in \mathrm{C}(\mathrm{S})$, la valeur de $\mathrm{T}f$ sur X est univoquement déterminée par les valeurs de $f(w)$ sur X_α.

(γ) Pour $w \in \mathrm{X}_\alpha$, on a

$$[\mathrm{T}f](w) = \int_{\mathrm{X}_\alpha} f(w')\, d\mu_\alpha(w'),$$

où μ_α est une mesure borélienne sur X_α ([2]).

Avec ces résultats (1), (2), on obtient un espace de représentation $(\mathrm{S}_0 \times \mathrm{S}_1, \Sigma_0 \times \Sigma_1)$ pour R tel que l'image de l'algèbre booléenne σ-complète des indicateurs des ensembles de $\Sigma_0 \times \mathrm{S}_1$ $(\mathrm{S}_0 \times \Sigma_1)$ est B_0 (B_1). Pour la mesure μ on utilise la définition suivante :

$$\mu(\mathrm{A}) = \lambda_{\mathrm{A}}, \qquad \text{où} \qquad \mathrm{T}\psi(\mathrm{I}\Omega_0 x \mathrm{A}) = \lambda_{\mathrm{A}}\, 1,$$

Ici ψ est le F-homomorphisme associé avec l'espace de représentation $(\mathrm{S}_0 \times \mathrm{S}_1, \Sigma_0 \times \Sigma_1)$ et $\mathrm{I}\,\Omega_0 \times \mathrm{A}$ est l'indicateur de $\Omega_0 \times \mathrm{A}$. Avec cette définition de μ, on peut démontrer le théorème.

Par une conséquence du théorème, on peut démontrer que, lorsque B_1 satisfait la condition (1), il existe une sous-algèbre de B maximale dans G. Cependant, la maximalité de B_1 n'est pas suffisante pour la validité de (i). Par exemple, soit

$$B = \{(\xi_i)_{i=1}^{i=6} \mid \xi_i \text{ réel}\} \quad \text{et} \quad T(\xi_i) = (\alpha, \alpha, \alpha, \alpha, \beta, \beta)$$

où

$$\alpha = \sum_{i=1}^{4} \frac{\xi_i}{4} \quad \text{et} \quad \beta = \frac{\xi_5 + \xi_6}{2}.$$

On sait que

$$B_0 = \{(0, 0, 0, 0, 0, 0), (1, 1, 1, 1, 1, 1), (1, 1, 1, 1, 0, 0), (0, 0, 0, 0, 1, 1)\}$$

et qu'un choix possible de B_1 est

$$B_1 = \{(0, 0, 0, 0, 0, 0), (1, 1, 1, 1, 1, 1), (1, 1, 0, 0, 1, 0), (0, 0, 1, 1, 0, 1)\}.$$

La plus petite sous-algèbre booléenne de B qui contient $B_0 \cup B_1$ est une partie propre de B.

(*) Séance du 27 mars 1961.

(1) J. Kampé de Fériet, *Annales de la Société Scientifique de Bruxelles*, 63, 1949, p. 156-172.

(2) G. Birkhoff, *Colloques internationaux du C. N. R. S.*, 24 (*Algèbre et Théorie des nombres*).

(3) B. Brainerd, *Proc. Amer. Math. Soc.*, 8, 1957, p. 673-683.

(4) R. Siborski, *Fund. Math.*, 35, 1948, p. 247-258.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Sur les espaces de Finsler isotropes.* Note (*) de M. **Hassan Akbar-Zadeh**, présentée par M. Joseph Pérès.

Définition d'une variété finslérienne partiellement isotrope. Détermination du tenseur de courbure R_{ijkl} à l'aide du tenseur métrique. Si la courbure scalaire $R \neq 0$, on obtient ($n > 2$) une variété de Berwald. Généralisation du théorème de Schur. Cas de réduction.

1. Soit V_n une variété différentiable de dimension n de classe C^∞. Soit $\mathcal{V}$ l'espace fibré des vecteurs non nuls tangents à V_n, de groupe structural $GL(n, R)$ et de fibre isomorphe à R^n. On désignera par z un point de $\mathcal{V}$, par π la projection canonique de chaque $z \in \mathcal{V}$ sur son origine $x \in V_n (\pi z = x)$. L'espace quotient de $\mathcal{V}$ par la relation d'équivalence définie par la colinéarité positive sera désigné par W. Si η est la projection canonique correspondante $\eta z = y \in W$. Dans la suite V_n sera muni d'une structure de variété finslérienne. Soient g le tenseur métrique de cette variété et ω la connexion finslérienne sur W correspondant à g, l'image réciproque de ω sur $\mathcal{V}$ par η^* sera encore désignée par ω. Rapportées au corepère local $(dx^i, \theta^i = \nabla \mathcal{V}^i)$ les formes de torsion et de courbure de ω s'écrivent

$$\sum{}^i = \omega^i{}_j \wedge dx^j = T^i{}_{jk}\, \theta^k \wedge dx^j \qquad (T^i{}_{j0} = 0),$$

$$\Omega^i{}_j = d\omega^i{}_j + \omega^i{}_r \wedge \omega^r{}_j = \frac{1}{2} R^i{}_{jkl}\, dx^k \wedge dx^l + P^i{}_{jkl}\, dx^k \wedge \theta^l + \frac{1}{2} Q^i{}_{jkl}\, \theta^k \wedge \theta^l$$

$$(P^i{}_{jk0} = 0,\ Q^i{}_{j0l} = Q^i{}_{jk0} = 0),$$

où T, R, P et Q sont respectivement le tenseur de torsion et les tenseurs de courbure de la connexion finslérienne et l'indice o désigne la multiplication contractée par $\mathcal{V}$. Ces tenseurs satisfont aux identités de Bianchi généralisées [1] :

(1.1) $$S R^i{}_{mkl} - S T^i{}_{mr} R^r{}_{0kl} = 0,$$

(1.2) $$S \nabla_m R^i{}_{jkl} - S P^i{}_{jmr} R^r{}_{0kl} = 0,$$

(1.3) $$\dot\nabla_m R^i{}_{jkl} + T^r{}_{km} R^i{}_{jrl} + T^r{}_{lm} R^i{}_{jkr} + \nabla_k P^i{}_{jlm} - \nabla_l P^i{}_{jkm} + P^i{}_{jkr} \nabla_0 T^r{}_{lm} - P^i{}_{jlr} \nabla_0 T^r{}_{km} + Q^i{}_{jrm} R^r{}_{0kl} = 0,$$

où nous avons désigné par ∇_m et $\dot\nabla_m$ les deux dérivations covariantes dans la connexion finslérienne et par S la permutation circulaire sur les trois indices k, l, m.

2. *a.* Soient $T\pi z$ l'espace vectoriel euclidien tangent à V_n en $x = \pi z$ et X et Y deux vecteurs linéairement indépendants de $T\pi z$. On désignera par (X, Y) leur produit scalaire local en $x = \pi z \in V_n$, par $\|X\|$ la norme de X en x. Soit μ_1 (X, Y) le sous-espace de $T\pi z$ défini par X et Y, *la courbure scalaire* dans l'élément plan μ_1 est

(2.1) $$K_1(z, \mu_1) = \frac{(R(X, Y)X, Y)}{\|X\|^2 . \|Y\|^2 - (X, Y)^2},$$

K_1 dépend en général de z et de μ_1. La variété finslérienne sera dite *partiellement isotrope* en $z \in \mathcal{V}$ si K_1 est indépendant de μ_1. Supposons qu'il en soit ainsi, en utilisant les identités (1.1), (1.2) et (1.3) nous obtenons

$$R^i_{jkl} = K_1 (\delta^i_k g_{lj} - \delta^i_l g_{kj}), \tag{2.2}$$

où δ^i_k désigne le symbole de Kronecker et pour $n > 2$, K_1 est une constante.

THÉORÈME 1. — *Pour qu'une variété finslérienne* ($n > 2$) *soit partiellement isotrope en chaque point* $z \in \mathcal{V}$, *il faut et il suffit que le tenseur de courbure* R *soit défini par* (2.2) *et* K_1 *est une constante absolue.*

b. Soient X et $\dot{Y}$ (resp. $\dot{X}$ et $\dot{Y}$) deux éléments de $T\pi z$, linéairement indépendants, de degré 0 et 1 en $\mathcal{V}$ (resp. de degré 1). Nous désignerons par μ_2 (resp. μ_3) le sous-espace de $T\pi z$ défini par X et $\dot{Y}$ (resp. par $\dot{X}$ et $\dot{Y}$). On appellera courbure scalaire dans μ_2 (resp. dans μ_3) :

$$K_2(z, \mu_2) = \frac{(P(X, \dot{Y})X, \dot{Y})}{\|X\|^2 . \|\dot{Y}\|^2 - (X, \dot{Y})^2}, \qquad K_3(z, \mu_3) = \frac{(Q(\dot{X}, \dot{Y})\dot{X}, \dot{Y})}{\|\dot{X}\|^2 . \|\dot{Y}\|^2 - (\dot{X}, \dot{Y})^2}.$$

THÉORÈME 2. — *Si en chaque point* $z \in \mathcal{V}$, K_2 (*resp.* K_3) *est indépendant de l'élément plan* μ_2 (*resp.* μ_3) *on a* $K_2 = 0$ (*resp.* $K_3 = 0$), *ce qui entraîne que le tenseur de courbure* P (*resp.* Q) *soit nul.*

On appelle *variété de Berwald* une variété finslérienne dont le tenseur Q_{ijkl} est nul.

3. Supposons que la variété finslérienne ($n > 2$) soit partiellement isotrope en chaque point $z \in \mathcal{V}$ avec $K_1 \neq 0$ de (1.2) il vient

$$P^i_{jmr}(\delta^r_k v_l - \delta^r_l v_k) + P^i_{jkr}(\delta^r_l v_m - \delta^r_m v_l) + P^i_{jlr}(\delta^r_m v_k - \delta^r_k v_m) = 0.$$

En multipliant cette relation par v^l on trouve que le tenseur P est symétrique par rapport aux deux derniers indices, d'autre part de (1.3) il vient

$$Q^i_{jkm} v_l + Q^i_{jml} v_k + Q^i_{jlk} v_m = 0.$$

Multiplions cette relation par v^l, vu l'homogénéité du tenseur Q on a $Q = 0$, d'où.

THÉORÈME 3. — *Toute variété finslérienne* ($n > 2$) *partiellement isotrope* ($K_1 \neq 0$) *est une variété de Berwald.*

A partir des tenseurs de courbure de la connexion finslérienne nous définissons trois scalaires :

$$R = R^i_{jil} g^{jl}, \qquad P = P^i_{jil} g^{jl}, \qquad Q = Q^i_{jil} g^{jl}$$

qui seront appelés *les courbures finslériennes scalaires.* Pour une variété finslérienne partiellement isotrope ($n > 2$, $K_1 \neq 0$), on a

$$R = n(n-1) K_1, \qquad P = -\frac{1}{2} \nabla_0 Q = 0, \qquad Q = 0.$$

Corollaire. — *Une variété finslérienne* ($n > 2$) *qui est partiellement isotrope en chaque point* $z \in \mathcal{V}$ *a des courbures finslériennes scalaires constantes.*

4. En vertu de (1.3) on a pour une variété finslérienne partiellement isotrope ($n > 2$, $K_1 \neq 0$) :

$$K_1 T^i_{km} \| v \|^2 + \nabla_0 \nabla_0 T^i_{km} = 0.$$

En contractant i et m et en sommant :

$$K_1 T_k \| v \|^2 + \nabla_0 \nabla_0 T_k = 0. \qquad (4.1)$$

Supposons que le tenseur de torsion contracté satisfasse à

$$\nabla_0 \nabla_0 T_k = 0. \qquad (4.2)$$

De (4.1) il résulte que T_k est 0 et la nullité du tenseur de courbure Q entraîne que T_{ijk} est 0 :

Théorème 4. — *Une variété finslérienne partiellement isotrope* ($n > 2$, $K_1 \neq 0$) *dont le tenseur de torsion contracté satisfait à* (4.2) *se réduit à une variété riemannienne isotrope.*

Il en est, en particulier, ainsi si le tenseur P est 0 ou même P est à dérivée covariante ∇_h nulle.

(*) Séance du 6 mars 1961.

(1) Les identités complètes de Bianchi ainsi que les démonstrations détaillées des théorèmes énoncés ici paraîtront ailleurs.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Une théorie unifiée des martingales et des moyennes ergodiques.* Note (*) de M. **Gian-Carlo Rota**, transmise par M. Joseph Kampé de Fériet.

L'analogie entre les théorèmes aux limites concernant les transformations qui conservent la mesure (théorèmes ergodiques, où, en termes probabilistes, lois des grands nombres) et les lois de convergence des martingales (¹) a été notée depuis longtemps. Il y a plus de dix ans, Doob et Kakutani (²) ont posé le problème de déduire d'un seul principe général ces deux types de théorèmes. C'est ce principe que nous donnerons ici.

On arrive à un concept unificateur en *généralisant la notion d'espérance mathématique conditionnelle.* On a vu dans la Note précédente (³) qu'une telle généralisation est donnée par les endomorphismes de Reynolds (⁴). En voici l'idée fondamentale. Soit $L_\infty(S, \Sigma, \mu)$ l'algèbre des variables aléatoires bornées à valeurs réelles où complexes dans un espace de probabilité (S, Σ, μ), et soit D une *dérivation* dans cette algèbre $[D(uv) = u\, Dv + v\, Du]$, définie dans un sous-espace (faiblement) dense. On suppose que D est un opérateur linéaire fermé dans l'espace de Banach L_∞, dont le spectre ne contient pas tout l'axe réel. En multipliant D par une constante, on peut supposer que l'inverse de $I - D$, où I est l'opérateur identité, existe. Dans ces conditions, on démontre que l'opérateur borné $R = (I - D)^{-1}$ satisfait à l'identité (⁵) $R(uv) = Ru\, Rv + R[(u - Ru)\,(v - Rv)]$ pour u, v dans L_∞, qui caractérise les endomorphismes de Reynolds. En particulier, soit $U^t f = f \circ \varphi_t$ pour f dans L_∞ un semi-groupe non trivial d'opérateurs dans L_∞ engendré par un semi-groupe de transformations $\varphi_t . \varphi_s = \varphi_{t+s}$ conservant la mesure. On vérifie que le générateur infinitésimal $D = \log U$ de U^t est une dérivation; par suite, l'opérateur borné $(I - \log U)^{-1}$ est un endomorphisme de Reynolds. On peut donc associer un endomorphisme de Reynolds à chaque semi-groupe de transformations conservant la mesure, et la classification de ces semi-groupes est donc réduite à celle des endomorphismes.

Mais la réciproque n'est pas vraie : il y a des endomorphismes de Reynolds qui ne « proviennent » pas d'une transformation conservant la mesure. Ce deuxième type d'endomorphismes de Reynolds coïncide exactement avec les *espérances mathématiques conditionnelles.*

En effet, on a démontré (⁶) qu'une espérance mathématique conditionnelle est un opérateur linéaire A qui satisfait à l'identité $A(uAv) = Au\, Av$ pour u, v dans L_∞. Cette identité, avec la condition triviale $Ae = e$, où e est la variable aléatoire identiquement égale à l'unité, implique l'identité de Reynolds. On démontre que sous des conditions peu restrictives et « naturelles » pour R, à savoir, que R est positif et contractif $\left(\int Ru \leq \int u\right)$

— ce que nous supposerons désormais — ces deux types sont essentiellement les seuls possibles d'endomorphismes de Reynolds.

On voit donc que les endomorphismes de Reynolds unifient l'idée d'une transformation conservant la mesure et l'idée d'espérance mathématique conditionnelle. Ces opérateurs correspondent à une idée intuitive de moyenne qui se présente dans plusieurs applications, par exemple, dans les études des équations de la mécanique des fluides et dans les moyennes utilisées par les électriciens ([7]).

Nous arrivons à l'unification des théorèmes ergodiques et des martingales en donnant l'analogue du théorème ergodique pour les endomorphismes de Reynolds. Ceci nous amène au nouveau processus stochastique suivant. Appelons *martingale généralisée* une famille d'endomorphismes de Reynolds $R_t (t > 0)$ dont les termes sont deux à deux commutatifs, et qui satisfont à l'identité suivante :

$$(\#) \qquad (sR_t - tR_s)R_s u = (s-t)R_t R_s^2 u, \qquad s > t, \qquad u \in L_\infty.$$

On a le théorème ergodique fondamental suivant :

THÉORÈME. — *Pour toute martingale généralisée, la limite* $\lim_{t \to 0} R_t u$ *existe presque partout pour u dans* $L_p(S, \Sigma, \mu)$, $1 < p < \infty$.

Voyons comment ce résultat contient les deux théorèmes classiques. Une martingale est une famille d'espérances mathématiques conditionnelles $A_t (t > 0)$ telles que $A_t A_s = A_s$ pour $s \geqq t$. En posant $R_t = A_t$ dans (#), on voit que toute martingale est aussi une martingale généralisée; par suite, on obtient la convergence des martingales.

Soit maintenant $U^x (x > 0)$ un semi-groupe de transformations conservant la mesure. Posons $R_t u = t(tI - \log U)^{-1}$ pour $t > 0$. Pour l'opérateur $T_t = (tI - \log U)^{-1}$ on a l'identité de Hilbert $T_t - T_s = (s-t) T_t T_s$. Si l'on pose $T_t = t^{-1} R_t$ dans cette identité, ensuite on multiplie par R_s, on obtient (#). On voit donc que R_t est une martingale généralisée. Comme $T_t u = \int_0^\infty e^{-tx} U^x u \, dx$ pour u dans L_p, notre théorème donne la convergence presque partout des moyennes d'Abel :

$$\lim_{t \to 0} t \int_0^\infty e^{-tx} U^x u \, dx.$$

L'existence de cette limite implique la convergence des moyennes de Cesàro, en vertu d'un théorème Taubérien classique. Nous voici donc arrivés au théorème ergodique.

D'autres applications du théorème précédent donnent des théorèmes ergodiques « mixtes ». Il y a aussi un théorème analogue (et beaucoup plus facile à démontrer) qui correspond aux martingales inverses et à l'ergodicité d'un semi-groupe U^x pour x tendant vers zéro.

Le théorème peut aussi être généralisé « au sens large », en obtenant convergence en moyenne dans un espace de Banach réflexif quelconque, pour une suite d'opérateurs deux à deux commutatifs et à normes uniformément bornées, satisfaisant à $(\#)$.

La démonstration du théorème dépend de la théorie générale des endomorphismes de Reynolds (8).

(*) Séance du 20 mars 1961.

(1) Pour la théorie des martingales, *voir* DOOB, *Stochastic Processes*, New York, 1953. Pour la théorie ergodique, *voir* HALMOS, *Ergodic Theory*, Tokyo, 1956. Pour les résultats de la théorie des opérateurs linéaires, *voir* DUNFORD-SCHWARTZ, *Linear Operators*, New York, 1958, vol. I.

(2) S. KAKUTANI, *Ergodic Theory, International Congress of Mathematicians, Conference in Analysis*, Cambridge, 1950, p. 128.

(3) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 624.

(4) Pour les références aux travaux de J. Kampé de Fériet et Mme M.-L. Dubreil-Jacotin, voir *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 27, 91 et 1831.

(5) Découverte par J. Kampé de Fériet, et nommée l'axiome stochastique des moyennes par Mme Dubreil.

(6) S. T. C. MOY, *Pac. J. Math.*, 4, 1954, p. 47; G.-C. ROTA, *Rendiconti Padova*, 30, 1960, p. 52.

(7) *Voir* par exemple : KAMPÉ DE FÉRIET et BETCHOV, *Nederl. Akad. van Wetenschappen, Proceedings*, Série B, 54, 1951, p. 389; R. M. FANO, *Journal Acoustical Soc.*, 22, septembre 1950.

(8) Cf. *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S. A.*, 46, 1960, p. 863.

MÉCANIQUE NON LINÉAIRE. — *Sur le comportement des solutions périodiques des équations différentielles non linéaires lorsque l'amplitude de l'excitation augmente indéfiniment : Cas des équations de Van der Pol et Duffing.* Note (*) de M. **Robert Faure**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'auteur étudie dans cette Note le sens à donner au mot « limite » dans une équation différentielle $y'' + ay' + y = \lambda^2 f(y, y', t)$ lorsque $\lambda \to \infty$, la solution périodique de $f(y, y', t) = 0$ n'étant pas analytique pour tout t du segment (o, T). L'étude est faite pour les cas de Van der Pol et de Duffing.

Soit les deux équations de Van der Pol et de Duffing :

$$(E_1) \qquad y'' - k(1 - y^2)y' + y = \lambda^3 ak\omega \cos\omega t, \qquad \omega T = 2\pi,$$

$$(E_2) \qquad y'' - ay' + y + by^3 = \lambda^3 c \sin\omega t;$$

k, a, ω, b, c sont des constantes réelles et positives, λ est un paramètre positif $\lambda \to +\infty$. Après changement de y en λy, pour (E_1) et (E_2) et intégration de (E_1), on doit étudier les deux équations

$$(E'_1) \qquad y'' - k\left(y' - \lambda^2 \frac{y'^3}{3}\right) + y = \lambda^2 ak \sin\omega t,$$

$$(E'_2) \qquad y'' - ay' + y + by^3 = \lambda^2 c \sin\omega t,$$

avec

$$y(E_1) = \lambda y'(E'_1), \qquad y(E_2) = \lambda y(E'_2).$$

Existence des solutions périodiques. — L'existence des solutions périodiques de (E_1) et (E_2) est réglée par le théorème de Reuter [1].

Toute équation $x'' + f(x') + g(x) = e(t)$ où :

1° $f(x')$ est continue avec $(x'/|x'|)\, f(x') \to +\infty$, $|x'| \to \infty$;

2° $g(x)$ est continue avec $(x/|x|)\, g(x) \to +\infty$, $|x| \to \infty$;

3° $p(t)$ est continue et périodique de période T

admet au moins une solution périodique de période T.

Étude du comportement au point de vue limite. — Nous allons maintenant indiquer en nous plaçant dans l'espace de Hilbert (H) des séries de Fourier de période T le lien entre les solutions de (E_1) et de (E_2) et les solutions périodiques non analytiques pour tout t du segment (o, T) de $f(u, u', t) = 0$ lorsque l'équation est sous la forme $x'' - ax' + x = \lambda^2 f(x, x', t)$, l'inégalité de base est désignée par (I_B) :

$$(I_B) \qquad \left[\frac{1}{T}\int_0^T f(x)\,dx\right]^2 \leq \frac{1}{T}\int_0^T f^2(x)\,dx,$$

l'inégalité de Schwartz est désignée par (I_S).

1. *Équation de Van der Pol* (E'_1) : y étant périodique satisfait à

$$(1) \qquad y'' - k\left(y' - \lambda^2 \frac{y'^3}{3}\right) + y = \lambda^2 ak \sin\omega t.$$

Multiplions par y' et intégrons entre (o, T), on a

$$\frac{\lambda^2}{3}\int_0^T y'^4\,dt = \int_0^T y'^2\,dt + \lambda^2 a \int_0^T \sin\omega t\, y'\,dt \tag{2}$$

si $(1/T)\int_0^T y'^2\,dt = A_0 = l^2$, on a vu que ($I_B$) :

$$\frac{1}{T}\int_0^T y'^4\,dt \geqq l^4,$$

vu (I_S) on a

$$\left|\frac{1}{T}\int_0^T \sin\omega t\, y'(t)\,dt\right| \leqq \frac{l}{\sqrt{2}},$$

on déduit de (2) l'inégalité

$$\frac{\lambda^2}{3}l^3 - l - \frac{\lambda^2 a}{\sqrt{2}} < 0 \qquad (\lambda \to \infty), \tag{3}$$

l est borné supérieurement par B voisin de $\sqrt[3]{3\,a/\sqrt{2}}$, $\lambda \to \infty$.

Rapportons maintenant (H) aux bases $e^{ni\omega t}$, on a

$$y' = \sum \alpha_n e^{ni\omega t},$$

$\| y' \|$, *norme hilbertienne* de y' :

$$= \sum_{n=1}^{n=+\infty} \alpha_n \alpha_{-n} = \sum_{n=1}^{n=+\infty} \frac{a_n^2 + b_n^2}{4} \leqq \frac{B^2}{2}. \tag{4}$$

L'équation (E'_1) peut s'écrire

$$y'' - ky' + y = \lambda^2 k\left(a \sin\omega t - \frac{y'^3}{3}\right), \tag{5}$$

c'est-à-dire

$$y' = \lambda^2 k\, S\left(a \sin\omega t - \frac{y'^3}{3}\right), \tag{6}$$

S est la transformation dans l'espace de Hilbert définie par

$$F = Sf,$$

$$f = \sum_{n=-\infty}^{n=+\infty} f_n e^{ni\omega t},$$

$$F = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} s_n f_n e^{ni\omega t},$$

$$s_n = \frac{n\omega i}{-n^2\omega^2 - kn\omega i + 1},$$

on a

$$\| y' \| = \lambda^4 k^2 \left\| S\left(a \sin\omega t - \frac{y'^3}{3}\right)\right\|. \tag{7}$$

Il en résulte que

$$\lambda^4 k^2 \left\| S\left(a \sin\omega t - \frac{y'^3}{3}\right)\right\| < \frac{B}{2} \qquad (\lambda \to \infty), \tag{8}$$

S (y'^3) tend en moyenne vers $3a$ S ($\sin\omega t$).

2. *Équation de Duffing* :

(9) $$y'' - ay' + y + b\lambda^2 y^3 = \lambda^2 c \sin\omega t \qquad (y, \text{ solution de période T}),$$

en multipliant par y et y' en intégrant entre o et T, on a

(10) $$\int_0^T yy''\,dt + \int_0^T y^2\,dt + b\lambda^2 \int_0^T y^4\,dt = \lambda^2 c \int_0^T \sin\omega t\, y\,dt,$$

(11) $$-a\int_0^T y'^2\,dt = \lambda^2 c \int_0^T y' \sin\omega t\,dt;$$

par (I_S) on tire de (11),

(12) $$\int_0^T y'^2\,dt \leq \frac{\lambda^4 c^2}{2a^2}\mathrm{T};$$

de (10), en tenant compte de

(13) $$\int_0^T y'^2\,dt = -\int_0^T yy''\,dt,$$

on a

(14) $$\int_0^T y^2\,dt + b\lambda^2\int_0^T y^4\,dt = \lambda^2 c \int_0^T \sin\omega t\, y\,dt + \int_0^T y'^2\,dt,$$

compte tenu de (I_S)

$$\frac{1}{\mathrm{T}}\left(\int_0^T y^2\,dt + b\lambda^2\int_0^T y^4\,dt\right) < \frac{\lambda^2 c}{\sqrt{2}}\sqrt{\frac{1}{\mathrm{T}}\int_0^T y^2\,dt} + \frac{\lambda^4 c^2}{2a^2};$$

si $A^2 = (1/T)\int_0^T y^2\,dt$, on a

(15) $$A^4 + \frac{A^2}{b\lambda^2} - \frac{c}{b\sqrt{2}}A - \frac{\lambda^2 c^2}{2a^2 b} \leq 0,$$

d'où $A < k\sqrt[2]{\lambda}$ ($k = \text{Cte}$), k voisin de $\sqrt[4]{c^2/2a^2 b}$.

Si l'on écrit l'équation différentielle (E'_2) sous la forme d'une transformation dans l'espace de Hilbert on a

(16) $$y = \lambda^2 \mathrm{S}(c \sin\omega t - by^3),$$

avec

(17) $$s_n = \frac{1}{-n^2\omega^2 - an\omega i + 1};$$

si $\| y \|$ est la norme hilbertienne de y, on a

(18) $$\| y \| = \lambda^4 \| \mathrm{S}(c\sin\omega t - by^3) \| \leq k^2\lambda,$$

par suite $\mathrm{S}y^3$ tend en moyenne vers $(c/b)\,\mathrm{S}(\sin\omega t)$.

Les résultats obtenus pour (E_1) et (E_2) sont valable pour toutes les solutions de période nT.

(*) Séance du 27 mars 1961.

(1) G. E. H. Reuter, *J. London Math. Soc.*, 27, 1952, p. 48-58.

(*Faculté des Sciences, Dakar.*)

MAGNÉTO-HYDRODYNAMIQUE. — *Sur les effets de dissipation dans la propagation des ondes magnéto-hydrodynamiques.* Note (*) [1] de M. **John Carstoiu**, transmise par M. Henri Villat.

1. Les effets de dissipation dans la propagation des ondes magnéto-hydrodynamiques ont été considérés par plusieurs auteurs. Nous citons ici notamment les travaux de M. M. Baños [2] et Ludford [3], où l'on trouvera une bibliographie plus complète sur le sujet. Les phénomènes sont régis par des équations aux dérivées partielles, d'ordre supérieur au second, d'un type mixte : *hyperbolique-parabolique*, peu étudiées dans la littérature. L'objet de cette Note est de formuler, brièvement, dans leur aspect physique, quelques-unes de ces équations, dont l'étude approfondie et applications seront développées autre part.

2. Considérons un fluide conducteur, homogène et isotrope, emplissant l'espace entier et où il existe un champ magnétique $\overrightarrow{H}_0$, constant et uniforme. On suppose que le fluide a une conductivité σ assez élevée pour qu'on puisse négliger, pour des mouvements lents, l'effet de la viscosité. Supposons que, comme suite à une petite perturbation quelconque, un champ de vitesses $\vec{v}$ soit produit dans une certaine région du fluide, *supposé initialement au repos*, et soit $\vec{h}$ le champ magnétique en résultant. Si l'on prend l'axe Oz dans la direction du champ $\overrightarrow{H}_0$, on a, pour déterminer les perturbations, les équations linéarisées suivantes [4] :

$$\rho_0 \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = -\operatorname{grad}\Phi + \frac{\mu H_0}{4\pi}\frac{\partial \vec{h}}{\partial z}, \tag{1}$$

$$\frac{\partial \vec{h}}{\partial t} = H_0 \frac{\partial \vec{v}}{\partial z} - \overrightarrow{H}_0 \operatorname{div}\vec{v} + \nu_e \nabla^2 \vec{h}, \tag{2}$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho_0 \operatorname{div}\vec{v} = 0, \tag{3}$$

$$\operatorname{div}\vec{h} = 0, \tag{4}$$

en désignant par $\Phi = a_0^2 \rho + (\mu H_0 h_z)/4\pi$, où a_0 est la célérité du son et μ et $\nu_e = (4\pi\mu\sigma)^{-1}$ sont respectivement la perméabilité et la diffusion magnétique du fluide (les quantités électromagnétiques étant mesurées en é. m. u.); ∇^2 est le laplacien tridimensionel.

Fixons notre attention sur le tourbillon $(\omega_x, \omega_y, \omega_z)$ et la densité de courant (j_x, j_y, j_z) et introduisons l'opérateur suivant :

$$P \equiv \frac{\partial^2}{\partial t^2} - A_0^2 \frac{\partial^2}{\partial z^2} - \nu_e \frac{\partial}{\partial t}\nabla^2, \tag{5}$$

où, suivant l'usage, $A_0 = H_0 \sqrt{\mu/4\pi\rho_0}$ désigne la vitesse d'Alfvén. Il vient

(6) $$P\omega_x = \frac{A_0^2}{2\rho_0}\frac{\partial^3\rho}{\partial t\,\partial y\,\partial z}, \qquad P\omega_y = -\frac{A_0^2}{2\rho_0}\frac{\partial^3\rho}{\partial t\,\partial x\,\partial z};$$

(7) $$\boxed{P\omega_z = 0;}$$

(8) $$Pj_x = \frac{A_0^2}{\mu H_0}\frac{\partial^3\rho}{\partial t^2\,\partial y}, \qquad Pj_y = -\frac{A_0^2}{\mu H_0}\frac{\partial^3\rho}{\partial t^2\,\partial x},$$

(9) $$\boxed{Pj_z = 0.}$$

Les équations (6)-(9) montrent une dissymétrie remarquable : pendant que les oscillations des composantes transversales sont accouplées à celles de la densité ρ, *les composantes longitudinales ignorent ces variations* (de la densité). Dans le cas où $\sigma \to \infty$, ces dernières composantes se propagent le long des lignes magnétiques de force, *sans atténuation*, avec la vitesse A_0 [4], [5], [6]. Pour σ fini, les équations (7) et (9) montrent, à la fois, propagation le long des lignes de force et diffusion autour de ces lignes. Ces équations peuvent être intégrées par approximations successives (méthode de Picard).

3. La densité ρ satisfait l'équation [4]

(10) $$\frac{\partial^2\rho}{\partial t^2} - a_0^2\nabla^2\rho = \mu H_0\left(\frac{\partial j_x}{\partial y} - \frac{\partial j_y}{\partial x}\right).$$

Éliminons les quantités j_x, j_y entre les équations (8) et (10). En introduisant l'opérateur

(11) $$Q \equiv \frac{\partial^2}{\partial t^2}\left[\frac{\partial^2}{\partial t^2} - \left(a_0^2 + A_0^2 + \nu_e\frac{\partial}{\partial t}\right)\nabla^2\right] + a_0^2\nabla^2\left(A_0^2\frac{\partial^2}{\partial z^2} + \nu_e\frac{\partial}{\partial t}\nabla^2\right),$$

il vient

(12) $$\boxed{Q\rho = 0.}$$

4. En éliminant la densité ρ entre les équations (6), (8) et (12) on obtient immédiatement

(13) $$\boxed{PQ\omega_x = PQ\omega_y = PQj_x = PQj_y = 0.}$$

Revenons maintenant aux équations (1) et (2) et transformons-les en tenant compte des résultats précédents. Si l'on pose

(14) $$D \equiv \frac{\partial}{\partial t} - \nu_e\nabla^2,$$

il vient

(15) $$\boxed{PQv_x = PQv_y = 0;}$$

(16) $$\boxed{Qv_z = 0,}$$

(17) $$\boxed{DPQ\, h_x = DPQ\, h_y = 0;}$$

(18) $$\boxed{DQ\, h_z = 0.}$$

Les équations (15) et (16) entraînent des équations semblables pour le tenseur des déformations. Il y a à remarquer aussi que pendant que la div $\vec{v}$ vérifie une équation du type (12) la divergence transversale de $\vec{v}$ satisfait une équation du type (15). Nous signalons à ce sujet quelques équations analogues données par MM. Lehnert (7), Baños (2), Grad (5), Ludford (3), Scholte (8), Lighthill (6), Resler (9), (10) et Mc Cune (9); *voir* aussi notre article (11) à paraître.

5. Remarquons pour finir, que les phénomènes dont il s'agit — propagation et diffusion combinées des ondes — feront intervenir des fonctions qui ne seront pas, en général, continues; il faudra donc regarder les variables en question non pas comme des fonctions régulières, mais comme des *distributions* de M. L. Schwartz (12).

(*) Séance du 27 mars 1961.

(1) Les résultats préliminaires présentés ici font partie d'un projet d'études exposées dans une conférence le 8 mars 1961 à la *New York University, Institute of Mathematical Sciences, Magneto-Fluid Dynamics Division.*

(2) A. BAÑOS Jr, *Phys. Rev.*, 97, 1955, p. 1435-1443; *Proc. Roy. Soc.*, 233 A, 1955, p. 350-366.

(3) G. S. S. LUDFORD, *J. Fluid Mech.*, 5, 1959, p. 387-400.

(4) J. CARSTOIU, *Proc. Nat. Acad. Sc. Washington D. C.*, 46, 1960, p. 131-136.

(5) H. GRAD, *The Magnetodynamics of Conducting Fluids* (3e Lockheed Symposium sur la Magnéto-hydrodynamique), Standford University Press, Standford, Calif., 1959, p. 37-60.

(6) M. J. LIGHTHILL, *Trans. Roy. Soc.*, 252 A, 1960, p. 397-430.

(7) B. LEHNERT, *Ark. f. Fys.*, 5, 1952, p. 69-90.

(8) J. G. J. SCHOLTE, *J. Atmosph. Terr. Phys.*, 17, 1960, p. 325-336.

(9) E. L. RESLER Jr et J. E. MC CUNE, *Rev. Mod. Phys.*, 32, 1960, p. 848-854.

(10) E. L. RESLER Jr, *ibid.*, (8), p. 866-867.

(11) J. CARSTOIU, *Note on hydromagnetic waves in a compressible fluid conductor*, à paraître dans les *Proc. Nat. Acad. Sc., Washington D. C.*

(12) L. SCHWARTZ, *Théorie des Distributions*, 1, fasc. II, Hermann et Cie, Paris, 1950 et 1951.

ASTROPHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur le critère de Schwarzschild.*
Note (*) de M. **Pierre Souffrin**, présentée par M. André Danjon.

1. Les théories de la convection dans les atmosphères stellaires sont élaborées suivant deux points de vue distincts : soit à partir d'un modèle phénoménologique dynamiquement incorrect, soit sur la base des équations de l'hydrodynamique avec une équation d'énergie simplifiée ([1]). Le critère d'instabilité de Schwarzschild ([2]) est basé sur des considérations relevant du premier point de vue. On examine ici la façon dont ce critère se présente à partir des équations de l'hydrodynamique.

2. Considérons un fluide d'extension horizontale infinie. On étudie la stabilité d'un état d'équilibre en déterminant l'évolution d'une perturbation infinitésimale. On décrit le mouvement par les équations de conservation

$$(1)\qquad \left(\frac{\partial}{\partial t} + \underline{v}.\underline{\nabla}\right)\underline{v} = \frac{1}{\rho}\,\underline{\nabla} p + g\,\underline{\nabla} z,$$

$$(2)\qquad \left(\frac{\partial}{\partial t} + \underline{v}.\underline{\nabla}\right)\rho = -\rho\,\underline{\nabla}.\underline{v},$$

$$(3)\qquad \left(\frac{\partial}{\partial t} + \underline{v}.\underline{\nabla}\right)p = \frac{p\gamma}{\rho}\left(\frac{\partial}{\partial t} + \underline{v}.\underline{\nabla}\right)\rho,$$

avec les notations classiques, l'axe Oz étant orienté vers le bas. On linéarise ces équations et l'on cherche une solution de la forme $X = f(x, y)\, e^{nt}\, X(z)$, où X est l'une des fonctions inconnues, n une constante et où

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}\right) f = -k^2 f \quad ([3]).$$

Dans la suite on désigne par ρ et p la densité et la pression à l'équilibre hydrostatique, par δp la perturbation de la pression et l'on caractérise la structure de l'état d'équilibre par la fonction $\Gamma = d \log p / d \log \rho$.

En introduisant les fonctions

$$(4)\qquad u = \rho v_z,$$

$$(5)\qquad v = -\frac{n}{g}\,\delta p,$$

on obtient le système

$$(6)\qquad u' - v' = v\,\frac{k^2 g}{n^2} - u\,\frac{n^2}{g},$$

$$(7)\qquad (uv)' = u^2\left\{\left(1 - \frac{\Gamma}{\gamma}\right)\frac{\rho'}{\rho} + \frac{n^2}{g}\right\} + v^2\left\{\frac{\Gamma}{\gamma}\,\frac{\rho'}{\rho} + \frac{k^2 g}{n^2}\right\} + uv\,\frac{\rho'}{\rho},$$

$$(8)\qquad \rho v_x = \frac{g}{n^2}\,\frac{\partial v}{\partial y},$$

$$(9)\qquad \rho v_y = \frac{g}{n^2}\,\frac{\partial v}{\partial y},$$

où

$$X' = \frac{\partial X}{\partial z}.$$

La condition nécessaire et suffisante d'instabilité est que le système (6)-(9) avec des conditions aux limites données admette une valeur propre n^2 positive [3].

3. Dans le cas stellaire, les conditions aux limites s'obtiennent en notant que le flux de matière s'annule aux deux extrémités d'un intervalle fini ou infini $\{z_1, z_2\}$, soit

$$(10) \qquad u = 0 \quad \text{et} \quad v = 0 \quad \text{en} \quad z = z_1 \quad \text{et} \quad z = z_2.$$

Supposons qu'il existe une solution du système (6)-(10) pour une valeur positive de n^2 et que $\rho'/\rho > 0$.

a. D'après (6) uv n'est pas partout négatif sur $\{z_1, z_2\}$.

b. D'après (7)

$$\left[uv \geqq 0 \quad \text{et} \quad \frac{\gamma - \Gamma}{\gamma}\frac{\rho'}{\rho} + \frac{n^2}{g} > 0\right] \Rightarrow (uv)' \geqq 0.$$

Il résulte de *a* et *b* que $[(\gamma - \Gamma)/\gamma](\rho'/\rho) + (n^2/g)$ n'est pas partout positif sur $\{z_1, z_2\}$.

On obtient donc pour l'instabilité les conditions nécessaires :

1° Il existe un intervalle Z de $\{z_1, z_2\}$ sur lequel $\Gamma > \gamma$.

2° $n^2/g < \sup_{z \in Z} [(\Gamma - \gamma)/\gamma](\rho'/\rho)$.

La première condition est le critère de Schwarzschild. La seconde explique la différence entre les fonctions $n^2(k)$ obtenues par Skumanich [4] et par Böhm et Richter [5], et précise le comportement asymptotique de $n^2(k)$ dans les modèles considérés par ces derniers. On notera que les mouvements ne sont pas limités à l'intervalle Z qui représente la zone dite « convective », mais d'après (7) seule cette zone peut contenir entièrement des lignes de courants fermées.

(*) Séance du 27 mars 1961.

(1) J. C. PECKER, *Mém. Soc. Roy. Sc. Liège*, 5e série, 3, 1959.
(2) K. SCHWARZSCHILD, *Gött. Nachr.*, 41, 1906.
(3) C. C. LIN, *The theory of hydrodynamic stability*, Cambridge University Press, 1955.
(4) A. SKUMANICH, *Ap. J.*, 121, 1955, p. 408.
(5) K. H. BÖHM et E. RICHTER, *Z. Astroph.*, 50, 1960, p. 79.

(*Institut d'Astrophysique, Paris.*)

ÉLECTRICITÉ. — *Tentative d'interprétation de l'effet de scintillation des couches minces granulaires.* Note (*) de MM. **Michel Savelli, Maurice Teboul** et **Clément Uny**, présentée par M. Louis Néel.

Nous donnons une interprétation permettant d'expliquer les résultats expérimentaux, obtenus par l'un de nous, relatifs à l'effet de scintillation des couches minces granulaires. Nous supposons l'existence d'un tapis semi-conducteur intergrains; l'effet de scintillation serait causé par les fluctuations du flux d'électrons se déplaçant du métal vers le semi-conducteur, à travers le contact polarisé en sens inverse.

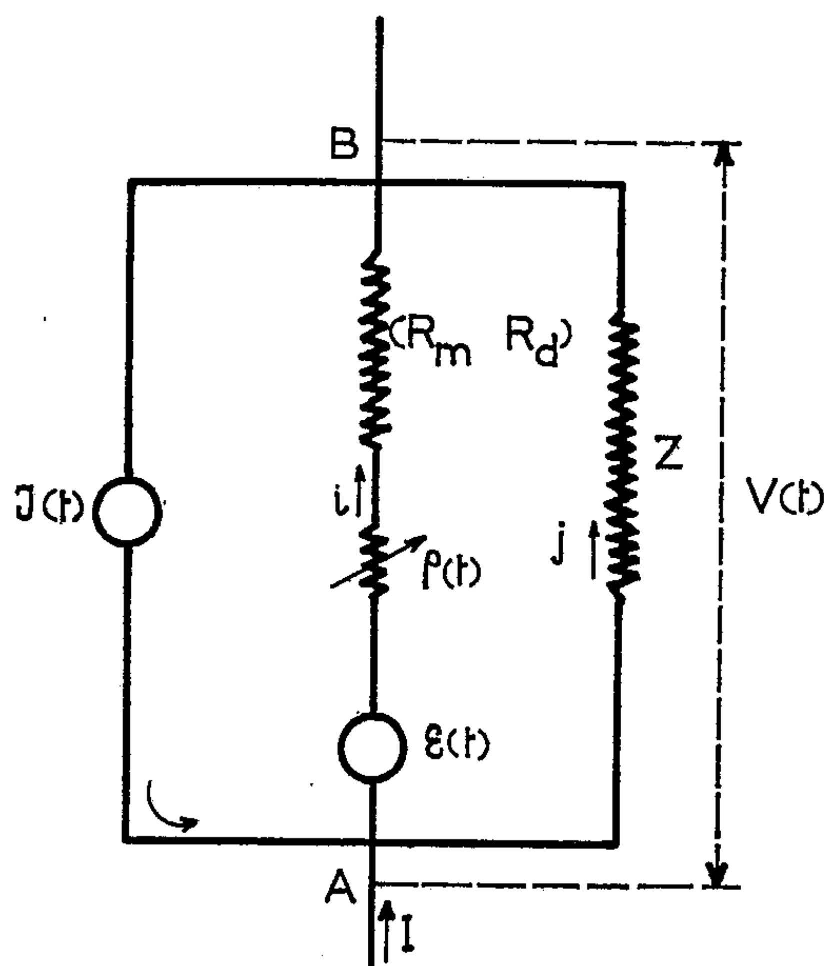
1. *Introduction.* — L'un de nous a mesuré l'effet de scintillation de couches minces granulaires [1], [2]. On obtient une densité spectrale de fluctuations (d. s.) de la forme

$$\bar{e}^2_\nu = \mathrm{K I^2 R^3_{\it d}}, \tag{1}$$

I, intensité du courant; R_d, résistance différentielle et K coefficient dépendant de la fréquence.

Nous admettons la présence d'un tapis semi-conducteur intergrains [3], la couche étant formée d'une multitude de contacts métal-semi-conducteur. Nous ne tiendrons compte que des contacts polarisés en sens inverse qui supportent la majeure partie de la tension appliquée.

2. *Schéma équivalent.* — Le plus général est celui de la figure 1 avec R_m, R_d, résistances moyenne et différentielle; $\mathcal{E}(t)$ un générateur de f. é. m. de bruit,



de résistance interne nulle; $\rho(t)$ une résistance fictive fluctuante additionnelle $[\overline{\rho(t)} = 0]$, $\mathcal{J}(t)$ un courant fluctuant fourni par une source de résistance intérieure infinie $[\bar{\mathcal{J}} = 0]$, Z l'impédance en parallèle sur l'échan-

tillon. Si les fluctuations sont petites, la d. s. $\overline{V}_\nu^2$ de $V(t)$ (avec des notations complexes et en désignant par $\overline{\rho \mathcal{J}_\nu^*}\, d\nu$, la contribution spectrale à $\overline{\rho \mathcal{J}^*}$) est

$$(2) \qquad \overline{V}_\nu^2 = \left| \frac{Z}{R_d + Z} \right|^2 \Big\{ (\overline{i})^2 \overline{\rho}_\nu^2 + R_d^2 \overline{\mathcal{J}}_\nu^2 + \overline{\mathcal{E}}_\nu^2 + 2.\text{Partie réelle} \left[R_d \overline{i}.\overline{\rho \mathcal{J}_\nu^*} + \overline{i}.\overline{\mathcal{E} \rho_\nu^*} + R_d \overline{\mathcal{J} \mathcal{E}_\nu^*} \right] \Big\}.$$

Toute hypothèse sur $\mathcal{E}(t)$, $\mathcal{J}(t)$, $\rho(t)$ particularise un schéma équivalent. Il sera acceptable sous la seule condition de permettre la prédiction des valeurs expérimentales de $\overline{V}_\nu^2$.

On traduit habituellement les résultats expérimentaux comme si $V(t)$ résultait d'un générateur $e(t)$ du type $\mathcal{E}(t)$, à l'exclusion d'autres sources, on pose alors

$$(2) \qquad \overline{e}_\nu^2 = \left| \frac{R_d + Z}{Z} \right|^2 \overline{V}_\nu^2.$$

3. *Fluctuations dans un contact métal-semi-conducteur* (*en inverse*). — L'étude du contact métal-semi-conducteur polarisé très faiblement en inverse ([4]), permet d'écrire

$$(3) \qquad i = q n_D \left[1 - e^{\frac{-qV}{kT}} \right], \qquad \text{avec} \quad n_D(V) = A n \overline{v}\, e^{\frac{qVx_m}{kTD}},$$

n_D est le nombre d'électrons qui franchissent 1 cm^2/s de barrière dans le sens métal-semi-conducteur, V la tension inverse appliquée, i la densité de courant; D et x_m sont la largeur et l'abscisse du maximum de la barrière par rapport à la surface du métal, n est la densité d'électrons libres du semi-conducteur, $\overline{v}$ leur vitesse moyenne et A une constante sans dimension. Pour n_D, nous tenons compte, d'une part, des fluctuations induites par celles de V et, d'autre part, d'une fluctuation indépendante de V; nous posons donc

$$(4) \qquad n_D = \mathcal{N}_D(V, t) = n_D(V) + \delta\mathcal{N}_D(\overline{V}, t), \qquad \text{avec} \quad \overline{\delta\mathcal{N}_D} \equiv 0.$$

Par différentiation de (3), on obtient finalement

$$(5) \qquad r_d\, di = i r_d \frac{\delta\mathcal{N}_D}{n_D} + dV, \qquad \text{avec} \quad r_d = \frac{dV}{di}.$$

Dans (5), le terme $i r_d(\delta\mathcal{N}_D/n_D)$ tient la place d'une f. é. m. de fluctuations $\varepsilon(t)$. Le nombre d'états électroniques d'énergie supérieure à la hauteur de la barrière étant très supérieur à n ([5]), on a

$$(6) \qquad \overline{\varepsilon}^2 = i^2 r_d^2 \frac{\overline{\delta\mathcal{N}_D^2}}{n_D^2} = \frac{i^2 r_d^2}{n}.$$

Si l'on suppose que $V \leqq 25$ mV, que le tapis semi-conducteur est fortement dopé ($N \sim 5.10^{20}\ cm^{-3}$) et que la hauteur de la barrière est de l'ordre de 0,25 eV, le produit $A r_d n\, (q^2 \overline{v}/kT)$ varie de 1 à 1,15 lorsque V varie de 0 à 25 mV.

La formule (6) pourra donc s'écrire

$$\overline{\varepsilon^2} \simeq A \frac{q^2 \overline{v}}{kT} i^2 r_d^3 = K i^2 r_d^3. \tag{7}$$

4. *Assemblage de contacts en série et en parallèle.* — On suppose que tous les contacts présentent la même hauteur de barrière et l'on désigne par S_i la surface du $i^{\text{ième}}$ contact. Si l'on combine n contacts en parallèle, cet ensemble est équivalent à un contact fictif de résistance $\mathcal{R}_d$ en série avec un générateur de force électromotrice E (t) tels que

$$\mathcal{R}_d = \frac{r_d}{\sum_n S_i}; \qquad \overline{E^2} = \frac{K}{\sum_n S_i} i^2 r_d^3. \tag{8}$$

Si l'on combine en série p ensembles précédents, la résistance différentielle totale et la f. é. m. de bruit seront

$$R_d = p \mathcal{R}_d; \qquad \overline{e^2} = \sum_p \overline{E^2}. \tag{9}$$

Il est aisé de voir que $\overline{e^2}$ s'écrira alors

$$\overline{e^2} = \frac{K}{p^2} I^2 R_d^3. \tag{10}$$

Si le spectre de $\delta \mathcal{N}_n$ (t) a une forme indépendante de I et R_d, le résultat de la formule (10) vaudra aussi pour $\overline{e_\nu^2}$. C'est bien ce que montre l'expérience.

(*) Séance du 20 mars 1961.

(1) C. Uny, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1655.
(2) C. Uny, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4337.
(3) N. Nifontoff, *Thèse*, Faculté des Sciences, Alger, 1955.
(4) H. C. Torrey et C. A. Whitmer, *Crystal Rectifiers*, Mac Graw Hill, 1948, p. 81.
(5) A. Blanc-Lapierre, P. Casal et A. Tortrat, *Méthodes mathématiques de la Mécanique statistique*, Masson et Cie, Paris, 1959.

MAGNÉTISME. — *Configurations de spins dans le cas général.* Note (*) de M. **Félix Bertaut**, transmise par M. Louis Néel.

On étudie : *a*. la relation entre la méthode matricielle et la théorie des groupes; *b*. les configurations de spins dans les systèmes couplés; *c*. la généralisation du formalisme matriciel aux interactions non isotropes; *d*. l'application à α-Fe_2O_3.

Les notations sont celles d'une Note précédente ([1]). Les configurations magnétiques sont solution d'une équation matricielle

$$\zeta(\mathbf{k})\,\mathbf{T}(\mathbf{k}) = (\lambda)\,\mathbf{T}(\mathbf{k}), \tag{1}$$

$\zeta(\mathbf{k})$ est un opérateur matriciel hermitique dont les éléments sont linéaires dans les intégrales d'échange. λ et $\mathbf{T}(\mathbf{k})$ sont respectivement ses valeurs et vecteurs propres.

a. Considérons n atomes magnétiques équivalents par maille, les mailles chimiques et magnétiques étant identiques ($\mathbf{k} = 0$). Tout vecteur propre $\mathbf{T}(0)$ est alors une combinaison linéaire de spins décrivant une configuration. L'intégrale d'échange C_{ij} ([1]) relie le spin σ_i au spin σ_j. Plus généralement le coefficient de C_{ij} dans la matrice $\zeta(0)$ est une certaine matrice C représentant l'opération de symétrie qui transforme σ_i en σ_j, ($i = 1, \ldots, n$). Si $\xi(0)$ est invariant dans l'opération de symétrie C $[C^{-1}\zeta(0)\,C = \zeta(0)]$ et si $\mathbf{T}(0)$ est solution, alors $C\,\mathbf{T}(0)$ est aussi solution. Il en résulte que si λ est une valeur propre non dégénérée, le vecteur $\mathbf{T}(0)$ correspondant est invariant dans toutes les opérations de symétrie du groupe cristallographique. Le degré de dégénérescence est égal à la dimension du sous-espace invariant. Réciproquement, sachant que les spins se transforment comme des vecteurs axiaux, la théorie des groupes permet de déterminer *a priori* la base des représentations irréductibles, c'est-à-dire d'énumérer les combinaisons linéaires de spins irréductibles [= vecteurs propres de $\zeta(0)$] et le degré de dégénérescence des racines. Il y a donc un lien immédiat entre la méthode matricielle et celle de Dzyaloshinsky ([2]).

b. Soit $\{A\}$ un système de n_A atomes magnétiques équivalents couplé à un système $\{B\}$ de n_B atomes pour former un système $\{AB\}$ de matrice $\zeta(\mathbf{k})$ (2). Les vecteurs propres de $\{A\}$ et de $\{B\}$ forment un système complet. Les $n_A + n_B$ vecteurs propres du système $\{AB\}$ sont donc les combinaisons linéaires de vecteurs $\mathbf{T_A}$ et $\mathbf{T_B}$. La combinaison correcte est celle qui diagonalise la matrice de perturbation (p) (3). Un vecteur propre trivial de $\zeta_A(0)$ et de $\zeta_B(0)$ est celui du mode ferromagnétique. Les combinaisons $\mathbf{T_I}\{AB\} = \mathbf{T}_f\{A\} + \mathbf{T}_f\{B\}$ et $\mathbf{T_{II}}\{AB\} = \mathbf{T}_f\{A\} - \mathbf{T}_f\{B\}$

[mode ferrimagnétique classique de Néel ([3])] seront toujours solutions de $\zeta(o)$ (2) :

$$\zeta(\mathbf{k}) = \left(\begin{array}{c|c} \zeta_A & \zeta_{AB} \\ \hline \zeta_{AB} & \zeta_B \end{array}\right); \tag{2}$$

$$(p) = \left(\begin{array}{c|c} 0 & \zeta_{AB} \\ \hline \zeta_{BA} & 0 \end{array}\right). \tag{3}$$

c. Soit

$$W_{RR'} = -2\sum_{\alpha,\beta} A_{\alpha,\beta}(\mathbf{R}, \mathbf{R}')\,\sigma_\alpha(\mathbf{R})\,\sigma_\beta(\mathbf{R}') \tag{4}$$

l'énergie d'interaction la plus générale d'ordre 2 entre deux spins en **R** et **R**′. Ici $\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{R})$ est un spin unitaire ([1]); α, β repèrent les coordonnées (α, β = 1, 2, 3). **A** est un tenseur à neuf composantes. $W_{RR'}$ étant invariant, **A** se transforme comme le produit de deux vecteurs (représentation $\mathcal{D}_1$). Selon un théorème bien connu en théorie des groupes, on a $\mathcal{D}_1 \times \mathcal{D}_1 = \mathcal{D}_0 + \mathcal{D}_1 + \mathcal{D}_2$, c'est-à-dire **A** se scinde en un scalaire ($\mathcal{D}_0$), un vecteur ($\mathcal{D}_1$) et un tenseur d'ordre 2 ($\mathcal{D}_2$). Décomposons **A** en une partie symétrique $\mathbf{A}_{sym}$ et une partie antisymétrique $\mathbf{A}_{as}$. $\mathbf{A}_{as}$ détermine un vecteur **D** qui s'identifie avec le vecteur du couplage antisymétrique de Dzyaloshinsky ([2])-Moryia ([4]). La trace de $\mathbf{A}_{sym}$ donne lieu à un scalaire ($\mathcal{D}_0$) qui représente les interactions isotropes (intégrale d'échange). Enfin ce qui reste est un tenseur d'anisotropie $\cdot\boldsymbol{\Phi}\cdot$ ($\mathcal{D}_2$), dyadique ([5]) symétrique de trace et de vecteur nuls dont un exemple connu est le tenseur d'anisotropie dipolaire et pseudo-dipolaire.

$$W_{RR'} = -2\,C_{RR'}\,\boldsymbol{\sigma}_\mathbf{R}\cdot\boldsymbol{\sigma}_{\mathbf{R}'} + \mathbf{D}_{\mathbf{RR}'}\cdot\boldsymbol{\sigma}_\mathbf{R}\wedge\boldsymbol{\sigma}_{\mathbf{R}'} + \boldsymbol{\sigma}_\mathbf{R}\cdot\boldsymbol{\Phi}_{\mathbf{RR}'}\cdot\boldsymbol{\sigma}_{\mathbf{R}'}. \tag{5}$$

Quand $\mathbf{R} = \mathbf{R}'$, la seule partie intéressante qui subsiste dans (5) est $\boldsymbol{\sigma}_\mathbf{R}\cdot\boldsymbol{\Phi}_\mathbf{R}\cdot\boldsymbol{\sigma}_\mathbf{R}$. Elle correspond aux interactions d'ordre 2 du champ cristallin. Comme $\mathbf{C}_{\mathbf{RR}'}$, $\mathbf{D}_{\mathbf{RR}'}$, $\cdot\boldsymbol{\Phi}_{\mathbf{RR}'}\cdot$ ne dépendent que de $|\mathbf{R}-\mathbf{R}'|$, le même formalisme ([1]) conduisant à (1) peut être utilisé à condition de définir ζ_{ij} par

$$\zeta_{ij}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}_j}(C_{ij} + \mathbf{D}_{ij}\wedge + \cdot\boldsymbol{\Phi}_{ij}\cdot)\exp 2\pi i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j). \tag{6}$$

Le couplage D-M ([2]), ([4]) ne crée pas de modes nouveaux, mais associe entre eux les modes « purs » trouvés dans le cas isotrope.

d. A titre d'exemple considérons la matrice ζ (o) (7) dans les structures du type corindon où la partie isotrope ζ_{is} (o) est donnée par la relation (1) référence ([6]). ζ_Φ (o) ([7]) traduit les interactions pseudodipolaires et a même forme, donc mêmes vecteurs propres que ζ_{is}(o). Son action ajoute à la valeur propre pour chaque mode $(1/4)\,\mathbf{T}(o)\,\zeta_\Phi(o)\,\mathbf{T}(o)$. Dans Fe_2O_3 (mode II), cette contribution est K ([7]) quand les spins sont en O*xy* et — 2K quand ils sont selon O*z* :

$$\zeta_{is}(o) = \zeta(o) + \zeta_\Phi(o) + \zeta_{as}(o). \tag{7}$$

La matrice $\zeta_{as}(o)$ ([8]) associe les modes $\mathbf{T_{II}}$ $(a-f)$ et $\mathbf{T_{IV}}$ (f) d'une part, les modes $a-f.\mathbf{T_I}$ et $\mathbf{T_{III}}$ (Cr_2O_3) d'autre part. On a, par exemple,

$$(8) \qquad \left\{ \begin{array}{l} (\lambda_{II_0}-\lambda)\,\mathbf{T_{II}}+i\mathrm{D}\,\mathbf{T_{IV}} \qquad = 0 \\ -i\mathrm{D}\,\mathbf{T_{II}}+(\lambda_{IV_0}-\lambda)\,\mathbf{T_{IV}}=0, \end{array} \right.$$

où $\mathbf{D}$ est le vecteur résultant de Dzyaloshinsky ([8]) et λ_{II_0} et λ_{IV_0} sont les valeurs propres des modes II et IV sans le couplage D-M ([2]), ([4]). En dessus de la transition (spins dans Oxy) on a

$$(9) \qquad \lambda_{II} \sim \lambda_{II_0}+\frac{D^2}{\lambda_{II_0}-\lambda_{IV_0}}=n+n'+K+\frac{D^2}{n}.$$

En dessous de la transition (spins selon Oz), on a

$$(10) \qquad \lambda_{II}=n+n'-2K.$$

A l'équilibre $-3K = D^2/n$ ce qui montre qu'à la transition l'anisotropie n'est pas nulle [n et n' sont les coefficients moléculaires de Néel ([3]), ([6]); n est compté positivement].

(*) Séance du 27 mars 1961.

([1]) F. Bertaut, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 76.

([2]) I. Dzyaloshinsky, *J. Phys. Chem. Sol.*, 4, 1958, p. 241; E. A. Turov et B. E. Nays, *J. Met. U. R. S. S.*, 9, 1960, p. 10.

([3]) L. Néel, *Ann. Phys.*, 3, 1948, p. 137.

([4]) T. Moryia, *Phys. Rev.*, 120, 1960, p. 91.

([5]) Pour une introduction au calcul dyadique *cf.* W. H. Zachariasen, *Theory of X-ray diffraction in crystals*, 1944, Wiley et *Tables internationales*, vol. II, The Kynoch press, Birmingham, 1959, p. 57.

([6]) F. Bertaut, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 252. Les vecteurs propres de $\zeta_{is}(o)$ sont

$$\mathbf{T_I}=1,-1,1,-1; \quad \mathbf{T_{II}}=1,-1,-1,1; \quad \mathbf{T_{III}}=1,1,-1,-1; \quad \mathbf{T_{IV}}=1,1,1,1.$$

Le coefficient de C dans (1), *loc. cit.* représente l'opération d'un axe binaire.

([7]) La forme explicite de $\zeta_\Phi(o)$ est

$$\zeta_\Phi(o)=(\mathbf{I}-3\mathbf{a}_3,\mathbf{b}_3)\begin{pmatrix} \alpha & \beta & \gamma & \delta \\ \beta & \alpha & \delta & \gamma \\ \gamma & \delta & \alpha & \beta \\ \delta & \gamma & \beta & \alpha \end{pmatrix},$$

où $\mathbf{I}(=\mathbf{a}_1,\mathbf{b}_1+\mathbf{a}_2,\mathbf{b}_2+\mathbf{a}_3,\mathbf{b}_3)$ est le dyadique identité, $\mathbf{a}_3$ la période selon Oz, $\mathbf{b}_3=\mathbf{a}_3/\mathbf{a}_3^2$ le vecteur réciproque de $\mathbf{a}_3$. On a dans Fe_2O_3, $K=\alpha-\beta-\gamma+\delta$.

([8]) La forme explicite de $\zeta_{as}(o)$ est

$$\zeta_{as}(o)=\begin{pmatrix} \cdot & ib & ic & \cdot \\ -ib & \cdot & \cdot & -ic \\ -ic & \cdot & \cdot & -ib \\ \cdot & ic & ib & \cdot \end{pmatrix},$$

$\mathbf{b}$ et $\mathbf{c}$ sont des vecteurs selon Oz. Dans $\zeta_{as}(o)$ nous avons remplacé $\mathbf{b}\wedge$ et $\mathbf{c}\wedge$ par ib et ic respectivement. Dans la relation (8) du texte intervient le vecteur résultant $\mathbf{D}=\mathbf{b}+\mathbf{c}$.

ÉLECTRONIQUE. — *Étude d'un Maser utilisant la trans-relaxation.* Note (*) de MM. **Yves Ayant, Roger Buisson, Denis Descamps** et **Michel Soutif**, transmise par M. Louis Néel.

Les conditions qui peuvent nuire à la réalisation d'une inversion de population dans un amplificateur quantique à plusieurs niveaux sont analysées. Dans certains cas ces conditions peuvent au contraire favoriser le fonctionnement du Maser. Le transfert d'énergie entre des couples de niveaux d'un système de spins électroniques dont les écarts sont dans un rapport simple est appliqué à un Maser à rubis fonctionnant dans la bande S.

Une inversion dynamique permanente de populations entre deux niveaux de spins électroniques peut s'obtenir à l'aide d'un système comportant trois niveaux disposés comme l'indique la figure 1 et d'une source de rayonnement U. H. F. fournissant des photons d'énergie E. Ce rayonnement dit de « pompage » égalise, lorsque sa puissance est suffisante, les populations N_1 et N_2 des niveaux 1 et 2 et l'on obtient une inversion de population entre les niveaux 1 et 0 ($N_1 > N_0$) à la condition établie par Bloembergen [1] :

$$(E - \varepsilon)\,\hat{w}_{20} > \varepsilon\,\hat{w}_{10}, \qquad (1)$$

où les quantités $\hat{w}_{ij}$ sont les probabilités des transitions spin-milieu $\hat{w}_{i \leftarrow j}$ symétrisées par la transformation

$$w_{i \leftarrow j} = \hat{w}_{ij}\, e^{\frac{\beta}{2}(E_j - E_i)}, \qquad \text{avec} \quad \beta = \frac{1}{kT}.$$

Cette condition s'interprète facilement sur le schéma de la figure 1, lorsqu'on suppose tous les $\hat{w}_{ij}$ égaux. La droite ABC représentant la distribution de population au repos (approximation de la loi de Boltzmann) tourne au moment du pompage autour de son centre B′ et devient verticale. La condition $N_1 > N_0$ devient alors O′B′ > OB soit $2\varepsilon < E$. Il est cependant notoire que si l'on satisfait cette condition en choisissant pour fréquence de pompage la bande X (10 000 MHz) et pour fréquence de signal la bande S (3 000 MHz), de très grandes difficultés de fonctionnement sont rencontrées lorsqu'on utilise le rubis (ions de chrome dans de l'alumine) comme monocristal actif.

Ces difficultés sont généralement attribuées au phénomène de trans-relaxation [cross-relaxation : Bloembergen [2]], avec une probabilité très supérieure aux $\hat{w}_{ij}$. Il est facile de voir que ces transitions peuvent intervenir souvent [Mims et Mc Gee [3]] : et tendent en général, à égaliser les populations et par suite à nuire à l'inversion. Nous pensons qu'il est également possible que bien des échecs soient dus à de légères différences entre les $\hat{w}_{ij}$ supposés en général égaux. Dans le cas de la figure 1, il est aisé de voir que si $w_{0 \leftarrow 1} > w_{0 \leftarrow 2}$ l'émission stimulée à la fréquence ε conduira rapidement à un engorgement du niveau 0 dont la population en augmentant détruira

l'inversion. Nous avons ainsi obtenu, pour de nombreux points de fonctionnement où une inversion stationnaire ne pouvant être atteinte malgré l'inexistence certaine de trans-relaxation, des inversions et même des effets Maser qui s'établissaient immédiatement après application du pompage mais disparaissaient en quelques microsecondes. Des résultats détaillés seront publiés ultérieurement.

Une analyse plus précise doit tenir compte du quatrième niveau d'énergie existant dans le rubis; ces quatre niveaux étant disposés comme l'indique la figure 2. Lorsqu'on utilise le point de fonctionnement correspondant au champ le plus faible ($H \simeq 1000$ Oe et angle θ entre l'axe cristallin et H compris entre 0 et 12°).

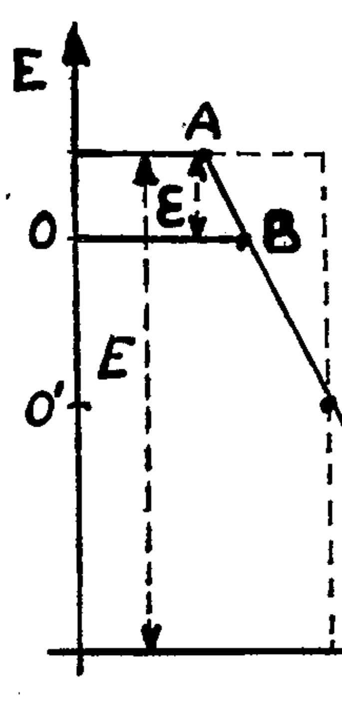


Fig. 1.

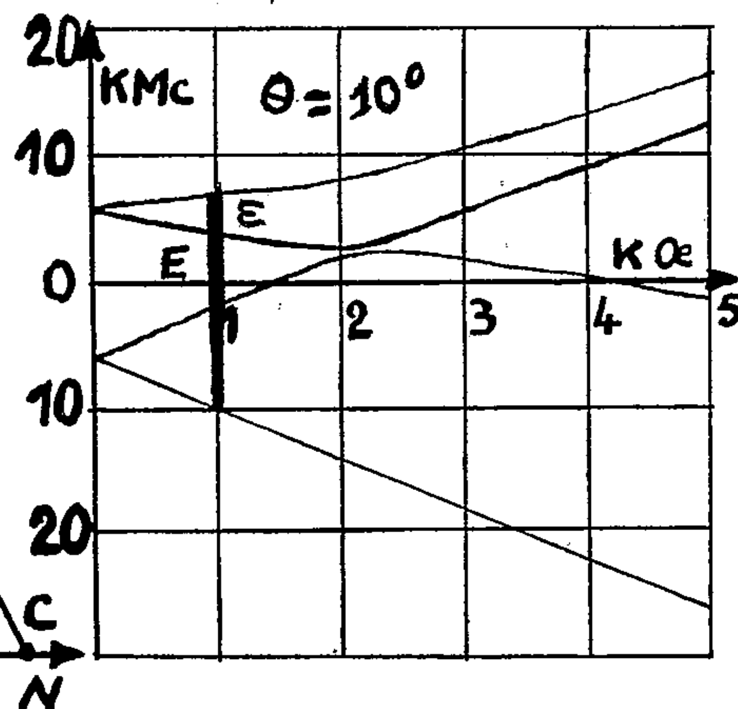


Fig. 2.

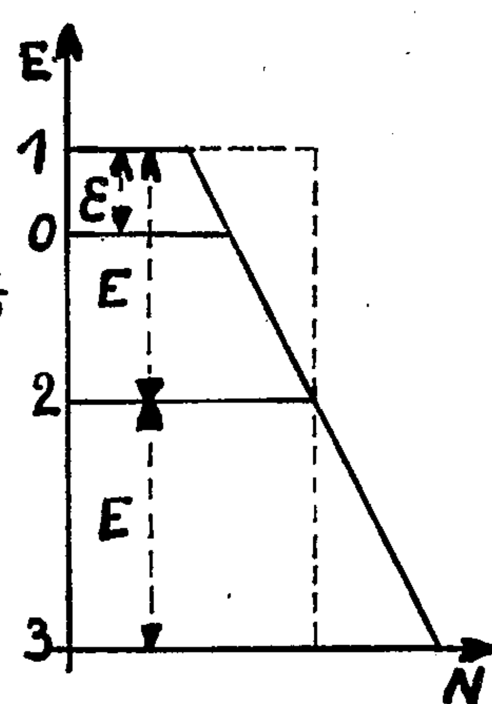


Fig. 3.

A l'état de régime on peut poser pour les populations des niveaux

$$N_i = \frac{N}{4} e^{-\beta E_i}(1 + x_i).$$

En supposant que la probabilité W des transitions induite par le champ de pompage est grande devant les $\hat{w}_{ij}$, on obtient

$$N_1 - N_0 = \frac{N}{4}(x_1 - x_0 - \beta\varepsilon) = \frac{N\beta}{4}\left[\frac{(\hat{w}_{02}\hat{w}_{03} + \hat{w}_{02}\hat{w}_{13} + \hat{w}_{23}\hat{w}_{03} + \hat{w}_{23}\hat{w}_{02})E}{(\hat{w}_{13} + \hat{w}_{23})(\hat{w}_{01} + \hat{w}_{02} + \hat{w}_{03}) + \hat{w}_{01}\hat{w}_{03} + \hat{w}_{02}\hat{w}_{03}} - \varepsilon\right]$$

qui se réduit dans le « cas moyen », où tous les $\hat{w}_{ij}$ sont égaux, à

$$(3) \qquad N_1 - N_0 = \frac{N\beta}{4}\left(\frac{E}{2} - \varepsilon\right).$$

expression identique à celle de Bloembergen dans ce cas particulier.

Il en va très différemment si nous satisfaisons une relation du type $E = f(H, \theta, \varepsilon)$ telle que $E_2 - E_3 = E_1 - E_2 = E$ (*fig.* 3).

La relaxation de 1 vers 2 s'accompagne alors de trans-relaxation de 3 vers 2 qui réalise un véritable pompage du niveau 3, bien que la transition induite $3 \to 2$ ait une probabilité quasiment nulle [Chang et Siegman (4)],

On obtient ainsi l'équivalent d'un pompage en cascade, mais avec beaucoup plus de souplesse de fonctionnement puisque l'accord entre les deux transitions peut différer de plusieurs fois la largeur de raie et que le même dispositif est valable lorsque les deux transitions ne sont plus égales mais dans un rapport simple.

Les équations d'évolution des niveaux sont :

$$\begin{aligned}
\dot{N}_1 &= -C(N_1N_3 - N_2^2) + W(N_2 - N_1) + w_{1\leftarrow 0}N_0 - w_{0\leftarrow 1}N_1,\\
\dot{N}_2 &= 2C(N_1N_3 - N_2^2) - W(N_2 - N_1) + w_{2\leftarrow 0}N_0 - w_{0\leftarrow 2}N_2,\\
\dot{N}_3 &= -C(N_1N_3 - N_2^2) \qquad\qquad\qquad\quad + w_{3\leftarrow 0}N_0 - w_{0\leftarrow 3}N_3.
\end{aligned}$$

Les termes en C caractérisent le phénomène de trans-relaxation, qui dépendent à la fois de deux transitions et sont quadratiques en N. En utilisant les mêmes notations que précédemment, on linéarise les équations et dans l'hypothèse où $\hat{w}_{ij} \ll C$, on obtient

$$N_1 - N_0 = \frac{N\beta}{4}\left[\frac{\hat{w}_{02} + 2\hat{w}_{03}}{\hat{w}_{01} + \hat{w}_{02} + \hat{w}_{03}}E - \varepsilon\right] \tag{4}$$

qui se réduit dans le « cas moyen » où tous les $\hat{w}_{ij}$ sont égaux, à

$$N_1 - N_0 = \frac{N\beta}{4}[E - \varepsilon], \tag{5}$$

résultat plus favorable que celui exprimé par ([3]) puisque toutes choses égales d'ailleurs la puissance disponible, proportionnelle à $N_1 - N_0$ est multipliée dans le cas de figure ($3\varepsilon \simeq E$) par un facteur 4.

L'expérience confirme parfaitement ces prévisions et une publication suivante décrit les performances d'un maser construit sur ces principes.

(*) Séance du 27 mars 1961.

(1) N. Bloembergen, *Phys. Rev.*, 104, 1956, p. 324-327.

(2) N. Bloembergen, *Phys. Rev.*, 114, 1959, p. 445-459.

(3) W. B. Mims et J. D. Mac Gee, *Phys. Rev.*, 119, 1960, p. 1233-1237.

(4) W. S. Chang et A. E. Siegman, Technical Report n° 156-2, 1958, Stanford Electronic Lab.

(*Laboratoire de Physique Générale de Grenoble et Société Alsacienne de Constructions mécaniques.*)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Phénomènes provoqués par des impulsions de courant intenses dans des conducteurs résistants.* Note (*) de M. **Maurice Fournet**, présentée par M. Camille Gutton.

En déchargeant un condensateur dans un fil métallique fin ou dans un bâtonnet de graphite, on obtient des résultats très différents selon que l'expérience a lieu à la pression atmosphérique ou dans un bon vide. Dans ce dernier cas ces conducteurs ne sont pratiquement pas altérés mais libèrent cependant des particules neutres de vitesse atteignant 50 km/s.

La décharge d'un condensateur dans un fil fin produit un plasma de température très élevée. De nombreux travaux ont permis de montrer que ces températures atteignent le million de degrés. Nous avons cherché à déduire ces températures des vitesses d'éjection des particules à partir du plasma.

Le condensateur de 2 MF est chargé à 5 000 V. Il se décharge par une étincelle commandée dans le conducteur résistant à étudier qui constitue, avec ses connexions, l'exploseur. C'est une boîte métallique communiquant avec l'enceinte à vide par un trou de 1 cm. Les parois de la boîte servent de conducteur de retour et la symétrie de l'ensemble permet de rendre négligeable l'action magnétodynamique sur la matière éjectée.

On enregistre le courant sur un oscillographe en recueillant la tension produite aux bornes d'une résistance de 0,01 Ω placée en série dans le circuit. La self du circuit et du condensateur donne une fréquence d'oscillation de 150 kHz.

L'enceinte à vide est formée d'une colonne en verre de 1 m et de 12 cm de diamètre recouverte intérieurement de graphite, au sommet de laquelle se trouve placé l'exploseur. La vitesse des particules éjectées est mesurée à la base de la colonne par un détecteur de particules comportant deux électrodes, une cible cylindrique portée à un potentiel négatif et un collecteur axial mis à la terre à travers une résistance de mesure de 100 Ω. La couche de graphite qui couvre intérieurement la colonne est mise à la terre à travers une résistance de 5 000 Ω. Les particules émises par l'exploseur bombardent la cible en lui arrachant des électrons qui sont recueillis par le collecteur. Les précautions prises (écrans électriques judicieusement placés) et les expériences complémentaires effectuées amènent à la conclusion que les particules détectées sont des atomes neutres, excités ou non.

Le premier conducteur essayé est un fil de 3/100e de millimètre en alliage de 40 % de cuivre et 60 % de nickel. On place en parallèle une dizaine de brins de 8 mm, la résistance de l'ensemble étant d'environ 1 Ω. A la pression atmosphérique, la décharge d'une énergie de 10 J détruit immédiatement l'ensemble de ces brins. Par contre, dans un bon vide les filaments résistent à une centaine d'essais.

Ces phénomènes sont connus ([1]) : à la pression atmosphérique, on admet que le courant passe exclusivement dans le fil avec des intensités variables au fur et à mesure des changements d'état et non dans l'air. L'énergie localisée est suffisante pour entraîner la volatilisation complète du fil. Dans le vide au contraire, on admet qu'une vaporisation partielle se manifeste à la surface du matériau avant que la masse centrale puisse fondre. Dans cette vapeur à faible pression un arc s'amorce et sa résistance est si faible qu'il shunte et protège le fil.

Notons que l'énergie appliquée (10 J) est capable de fondre 0,012 g de ce matériau ou d'en vaporiser 0,0014 g, que le poids total du fil est

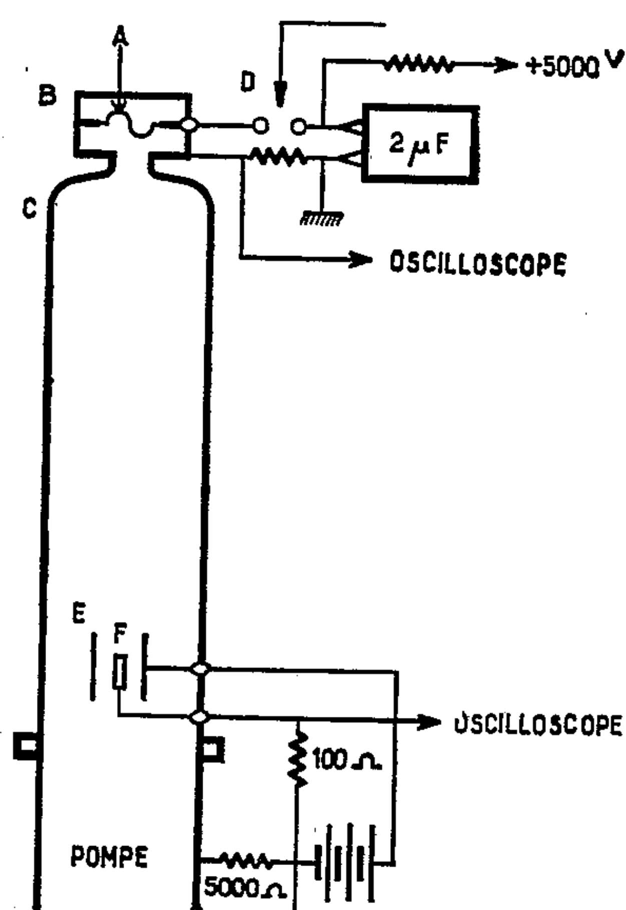


Fig. 1.

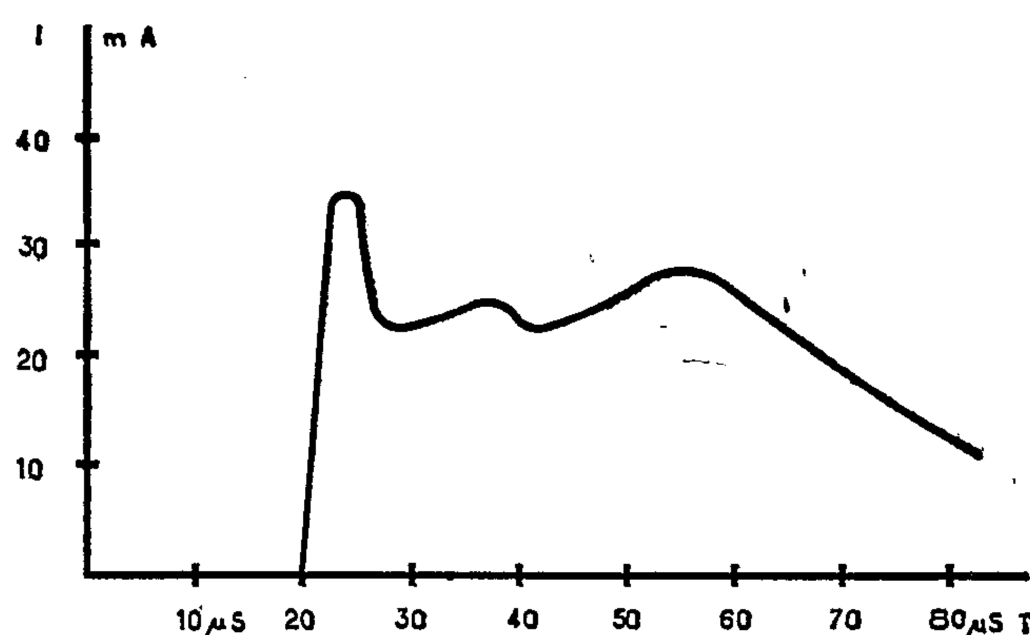


Fig. 2.

Fig. 1. — A, fil ou bâtonnet de graphite; B, exploseur; C, colonne : 100 cm, diamètre : 12 cm; D, éclateur à étincelle; E, cible : 10 cm, diamètre : 5 cm; F, collecteur; G, pile.

Fig. 2. — Enregistrement du courant électronique entre cible et collecteur. Le début de la décharge correspond à $t = 0$.

de 0,0004 g seulement, et que la fraction éjectée de l'ordre de 10^{-9} g emporte une énergie cinétique de l'ordre de 0,001 J. L'énergie est ainsi développée en dehors du fil, nous ignorons si elle l'est dans le circuit extérieur ou dans l'arc. Selon Cnare, Neilson et Maninger ([2]), ([3]) l'effet de peau pourrait expliquer la vaporisation superficielle. Mais ceci suppose la présence de fréquences beaucoup plus élevées que la fréquence d'oscillation du circuit (150 kHz). Nous supposons donc que la propagation de l'énergie est amorcée par une onde à front raide. Le champ électrique perpendiculaire à la surface serait très élevé et, quoique de faible durée, serait susceptible d'arracher au conducteur des particules chargées. Ces dernières engendreraient ensuite la couche gazeuse où se produit l'arc.

Dans le vide l'éjection de matière à partir du fil est mise en évidence par le détecteur déjà décrit. On observe un signal de durée variable à

front raide retardé de 20 à 40 μs par rapport au début de la décharge. Les vitesses des particules détectées sont comprises entre 20 et 50 km/s, ce qui correspond à des énergies de 150 à 800 eV, réputées suffisantes pour provoquer une émission secondaire d'électrons par bombardement d'une surface. Il n'est pas possible de transformer simplement ce signal en spectre des vitesses ou des énergies. Il faudrait pour cela connaître le nombre γ d'électrons émis par atome incident en fonction de l'énergie de celui-ci. On peut faire les hypothèses grossières que γ est constant pour les énergies les plus élevées et que la distribution des vitesses est maxwellienne. On obtient alors théoriquement un signal retardé à front assez raide. La comparaison avec le signal réel obtenu annoncerait des températures de 2 000 000°. Mais il faut bien voir que la masse de gaz soumise à cette température est infime. Des températures aussi élevées sont considérées comme probables par Sherrer [4] qui écrit l'équilibre entre l'énergie rayonnée par le gaz chaud et l'énergie électrique introduite.

Des expériences identiques ont été conduites en remplaçant le fil fin par un morceau de mine de crayon de 25 mm et 2 mm de diamètre. La résistance du bâtonnet est de 1,5 Ω. La décharge dans l'air ne donne lieu à aucun phénomène visible, mais dans le vide les phénomènes sont très semblables à ceux observés avec les fils : lueur vive et éjection de matière de vitesse comparable. Le graphite ne subit aucun dommage apparent. Ces observations semblent confirmer l'hypothèse de l'amorçage de l'arc par une onde à front raide ne pénétrant pas à l'intérieur de la matière.

(*) Séance du 27 mars 1961.

(1) J. L. Bohn et F. H. Nadig, *Exploding Wires*, Plenum Press, New-York, 1959, p. 104.

(2) E. C. Cnare et F. W. Neilson, *Exploding Wires*, p. 83.

(3) R. C. Maninger, *Exploding Wires*, p. 156.

(4) V. E. Scherrer, *Exploding Wires*, p. 118.

OPTIQUE. — *Application de la méthode des harmoniques sphériques au cas de la diffusion anisotrope.* Note (*) de Mlle **Jacqueline Lenoble**, présentée par M. Francis Perrin.

On considère l'équation de transfert du rayonnement dans une couche diffusante plane à indicatrice de diffusion représentée par une série de polynomes de Legendre et on la résoud en approximant la luminance par un développement en série d'harmoniques sphériques.

Davison [1] a montré que la méthode des harmoniques sphériques peut être employée dans le cas de la diffusion anisotrope pour le calcul du terme indépendant de l'azimuth. On peut étendre cette méthode au calcul des autres termes, c'est-à-dire obtenir complètement la répartition de luminance dans un milieu diffusant à indicatrice anisotrope.

L'équation de transfert s'écrit avec les notations habituelles [2], [3] pour une couche diffusante plane éclairée par un faisceau parallèle

$$(1)\qquad \frac{\mu\,\partial I(\tau;\,\mu,\,\varphi)}{\partial\tau} = I(\tau;\,\mu,\,\varphi) - \frac{\varpi_0}{4}\,P(\mu,\,\varphi;\,\mu_0,\,\varphi_0)\,F\,e^{-\frac{\tau}{\mu_0}} - \frac{\varpi_0}{4\pi}\int_0^{2\pi}\int_{-1}^{+1} P(\mu,\,\varphi;\,\mu',\,\varphi')\,I(\tau;\,\mu',\,\varphi')\,d\mu'\,d\varphi';$$

nous supposerons la fonction de phase développée en série de polynomes de Legendre, soit, en appliquant le théorème d'addition,

$$(2)\qquad P(\mu,\,\varphi;\,\mu'\,\varphi') = \sum_{s=-L}^{+L} e^{is(\varphi-\varphi')} \sum_{l=|s|}^{L} \beta_l\,P_s^l(\mu)\,P_s^l(\mu'),$$

avec les fonctions associées de Legendre définies par

$$(3)\qquad P_s^l(\mu) = \sqrt{\frac{(l-s)!}{(l+s)!}}\,(1-\mu^2)^{\frac{s}{2}}\,\frac{d^s}{d\mu^s}\,P_l(\mu).$$

Si nous développons I sous une forme analogue

$$(4)\qquad I(\tau;\,\mu,\,\varphi) = \sum_{s=-L}^{+L} I^s(\tau;\,\mu)\,e^{is(\varphi-\varphi_0)},$$

l'équation de transfert se sépare en $(2L+1)$ équations

$$(5)\qquad \frac{\mu\,\partial I^s(\tau;\,\mu)}{\partial\tau} = I^s(\tau;\,\mu) - \frac{\omega_0}{4}\sum_{l=|s|}^{L}\beta_l\,P_s^l(\mu)\,P_s^l(\mu_0)\,F\,e^{-\frac{\tau}{\mu_0}} - \frac{\varpi_0}{2}\sum_{l=|s|}^{L}\beta_l\,P_s^l(\mu)\int_{-1}^{+1}P_s^l(\mu')\,I^s(\tau;\,\mu')\,d\mu',$$

pour $s = -L,\,\ldots\,-2,\,-1,\,0,\,1,\,2,\,\ldots,\,L.$

On sait que $P_s^l(\mu) = P_{-s}^l(\mu)$; d'où $I^{-s}(\tau; \mu) = I^s(\tau; \mu)$; on peut donc se limiter à l'étude des $(L+1)$ équations pour $s = 0, 1, \ldots, L$.

Développons I_s en série des fonctions $P_s^l(\mu)$ sous la forme

$$I^s(\tau;\mu) = \sum_{n=s}^{\infty} (2n+1)\, A_s^n(\tau)\, P_s^n(\mu), \tag{6}$$

où nous limiterons généralement le développement à l'ordre N de la forme $N = 2p - 1 + s$, c'est-à-dire tel que $N + 1 - s$ soit pair et que le nombre des termes soit le même pour tous les ordres s.

En groupant les termes en $P_s^l(\mu)$ dans l'équation (5) et en utilisant la relation de récurrence des fonctions P_s^l, on trouve

$$\sqrt{(l+s)(l-s)}\,\frac{\partial A_s^{l-1}}{\partial \tau} + \sqrt{(l+1+s)(l+1-s)}\,\frac{\partial A_s^{l+1}}{\partial \tau} = (2l+1)\,A_s^l + u_{lL}\left\{-\frac{\varpi_0}{4}\,\beta_l P_s^l(\mu_0)\,F\,e^{\frac{\tau}{\mu_0}} - \varpi_0\,\beta_l A_s^l\right\}, \tag{7}$$

où

$$\begin{aligned} u_{lL} &= 1 \quad \text{si} \quad l \leq L \qquad \text{pour} \quad l = s, s+1, \ldots, N,\\ &= 0 \quad \text{si} \quad l > L. \end{aligned}$$

On est donc ramené à la résolution d'un système de $(N+1-s)$ équations différentielles linéaires, dont la solution sera la somme d'une solution particulière et de la solution générale du système homogène associé.

Cherchons des solutions du système homogène associé sous la forme $A_s^l(\tau) = g_s^l(\nu)\, e^{\nu\tau}$; on en déduit la relation de récurrence

$$\nu\left[\sqrt{(l+s)(l-s)}\,g_s^{l-1} + \sqrt{(l+1+s)(l+1-s)}\,g_s^{l+1}\right] = [2l+1-u_{lL}\,\varpi_0\beta_l]\,g_s^l, \tag{8}$$

et ν doit être tel que ces $(N+1-s)$ équations linéaires homogènes à $(N+1-s)$ inconnues soient compatibles. Donc ν doit être racine du déterminant des coefficients; on montre qu'il est équivalent que ν soit solution de $g_s^{N+1}(\nu) = 0$, qui est évidemment une équation de degré $(N+1-s) = 2p$ ne contenant que des termes de même parité, donc une équation de degré p en ν^2; on trouve ainsi p paires de racines $\pm \nu_s^i$ $(i = 1, 2, \ldots, p)$. La solution générale du système homogène associé est donc

$$A_s^l(\tau) = \sum_{i=-p}^{+p} g_s^l(\nu_s^i)\, e^{\nu_s^i \tau}, \tag{9}$$

où les g_s^l sont définis par la relation de récurrence (8) à partir de g_s^s arbitraire que nous prendrons égal à 1.

Une solution particulière du système complet est $A_s^l(\tau) = h_s^l e^{\tau/\mu_0}$, où les h_s^l satisfont à un système de $(N+1-s)$ équations linéaires à $(N+1-s)$ inconnues, analogue à (8) avec ν remplacé par $1/\mu_0$ et dans le membre de droite le terme supplémentaire $-u_{lL}(\varpi_0/4)\,F\beta_l\,P_s^l(\mu_0)$.

On aurait pu obtenir directement la solution particulière sous sa forme exacte $I^s(\tau; \mu) = h_s(\mu)\, e^{\tau/\mu_0}$; à partir de l'équation (5) on obtient

$$(10) \qquad h_s(\mu) = \varpi_0 \sum_{l=s}^{L} \beta_l \left[\frac{F}{4} P_s^l(\mu_0) + h_s^l \right] P_s^l(\mu) \left[1 - \frac{\mu}{\mu_0} \right]^{-1};$$

les h_s^l sont définis en fonction de h_s^s par la relation de récurrence et h_s^s peut être calculé à partir de

$$(11) \qquad h_s^s = \frac{1}{2} \int_{-1}^{+1} h_s(\mu)\, P_s^s(\mu)\, d\mu,$$

où l'on remplace $h_s(\mu)$ par l'expression (10).

Remarquons que l'ordre N du développement (6) est indépendant de l'ordre L du développement (2) de la fonction de phase, mais qu'on doit choisir $N \geqq L$ si l'on veut tenir effectivement compte du développement complet (2); sinon les seuls termes utilisés seront ceux d'ordre $l \leqq N$.

Remarquons également que dans l'expression du terme g_s^l n'interviennent que les β_λ d'ordre λ compris entre s et $(l - 1)$, tandis que dans le calcul des ν_s^l et des h_s^l interviennent les β_λ d'ordre λ compris entre s et $N = 2p - 1 + s$. Si le développement de la fonction de phase exige un nombre infiniment grand de termes, pour une approximation quelconque, les coefficients β_λ d'ordre $\lambda > 2p - 1 + \sigma$ n'influent que sur les composantes d'ordre $s \geqq \sigma$.

On peut montrer que pour le terme indépendant de l'azimuth ($s = 0$) la méthode des harmoniques sphériques donne des résultats identiques à la méthode de Wick-Chandrasekhar qui remplace l'intégrale par une somme finie au moyen de la formule de Gauss. Pour les autres termes les deux méthodes sont similaires et leur précision est sans doute du même ordre, mais elles conduisent à des résultats un peu différents.

(*) Séance du 27 mars 1961.

(1) B. DAVISON, *Neutron transport theory*, Oxford, Clarendon Press, 1958.
(2) S. CHANDRASEKHAR, *Radiative transfer*, Oxford University Press, 1950.
(3) J. LENOBLE, *Revue d'Optique*, 35, 1956, p. 1.

(Institut de Physique, Lille.)

COUCHES MINCES. — *Facteurs de réflexion et de transmission d'une couche mince d'argent en incidence oblique.* Note (*) de Mme **Sylvie Danis** et M. **Jean-Pierre David**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Dans le cadre des études systématiques ([1]), ([2]), que nous poursuivons sur les couches métalliques minces, nous avons été amenés à étendre nos recherches à l'étude des propriétés optiques des couches d'argent sous l'incidence oblique.

Nous avons pensé, dans un souci de comparaison, qu'il serait utile d'effectuer d'abord les mesures dans l'air; nous exposons ici ces premiers résultats.

Les résultats obtenus avec un dispositif expérimental de mesure sous vide seront exposés dans une Note ultérieure.

1. *Technique expérimentale.* — Les couches sont préparées sous une pression de 5.10^{-6} mm Hg sur un support prismatique de verre en utilisant la technique de projection « unique » ([3]). Les facteurs de réflexion et transmission en incidence normale sont contrôlés sous le vide de la préparation par un dispositif déjà décrit ([4]). Les couches sont stabilisées sous vide pendant 1 h, puis sorties dans l'air. Les mesures sont effectuées après un séjour de 3 h dans l'air.

Le support étudié est placé sur la plate-forme tournante d'un goniomètre. La couche reçoit un faisceau monochromatique de rayons parallèles et un polariseur permet de sélectionner la vibration parallèle au plan d'incidence et la vibration perpendiculaire au plan d'incidence. Une cellule photoélectrique permet de déterminer les flux incident, réfléchi et transmis.

Ce dispositif n'a permis d'effectuer les mesures que pour $15^\circ < i_0 < 65^\circ$.

2. *Résultats expérimentaux.* — Les observations ont été faites pour les trois longueurs d'onde : $\lambda = 5\,780$ Å; $\lambda = 5\,461$ Å; $\lambda = 4\,358$ Å. La figure 1 donne pour cinq couches prises dans l'ensemble des lames étudiées et pour la longueur d'onde $\lambda = 5\,461$ Å les facteurs de réflexion $\mathcal{R}_{\parallel}$, $\mathcal{R}_{\perp}$ et les facteurs de transmission $\mathcal{T}_{\parallel}$ et $\mathcal{T}_{\perp}$.

A mesure que l'angle d'incidence croît (dans le domaine $i_0 = 0^\circ$, $i_0 = 65^\circ$ étudié) on observe que :

— le coefficient de transmission $\mathcal{T}_{\parallel}$ croît à partir de la valeur $\mathcal{T}_0$ correspondant à l'incidence normale, puis peut passer par un maximum et décroître;

— le coefficient de transmission $\mathcal{T}_{\perp}$, décroît à partir de τ_0;

— le coefficient de réflexion $\mathcal{R}_{\perp}$, croît à partir de la valeur $\mathcal{R}_0$ correspondant à l'incidence normale;

— le coefficient de réflexion $\mathcal{R}_{\parallel}$ commence par décroître à partir de $\mathcal{R}_0$, passe par un minimum et croît.

Les coefficients de réflexion côté support $\mathcal{R}'_{\parallel}$ et $\mathcal{R}'_{\perp}$ varient dans le même sens que $\mathcal{R}_{\parallel}$ et $\mathcal{R}_{\perp}$.

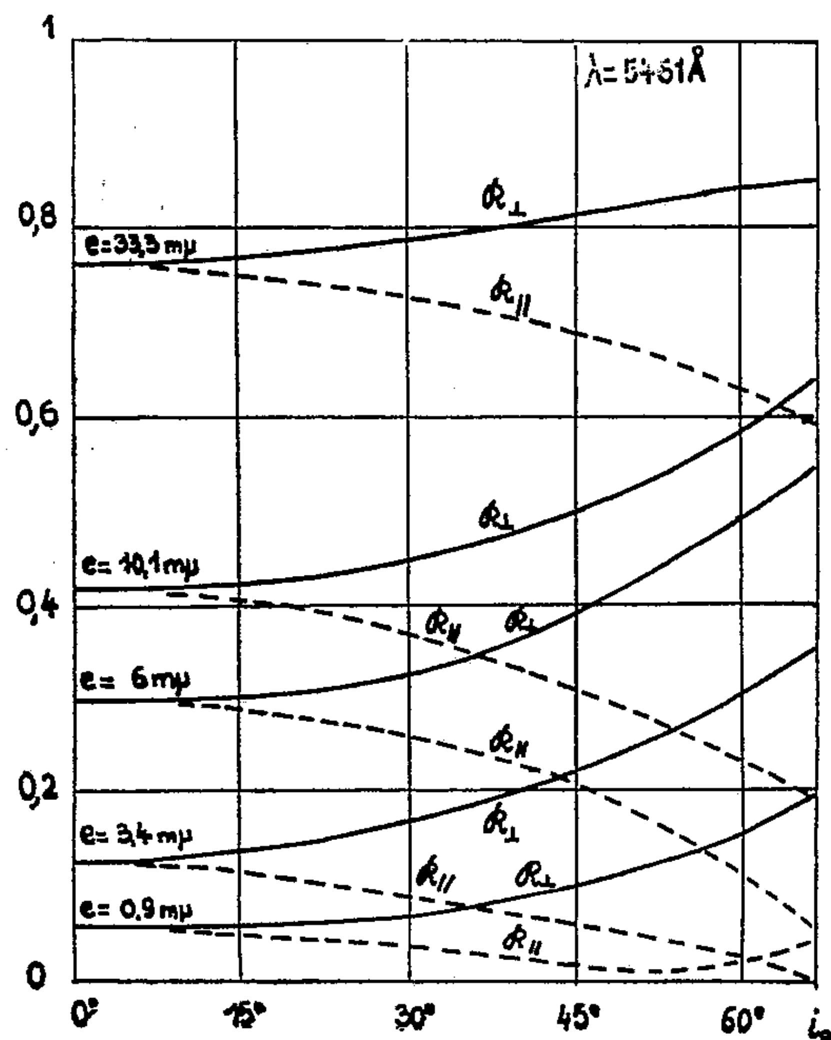


Fig. 1 *a*.

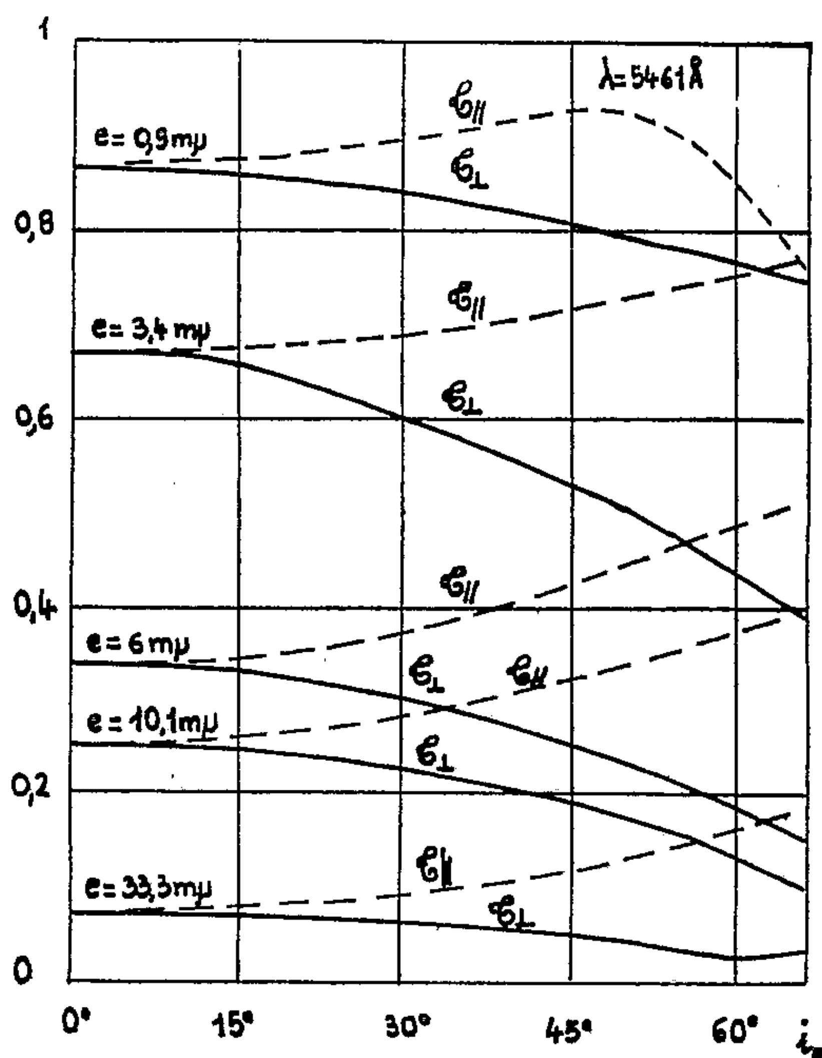


Fig. 1 *b*.

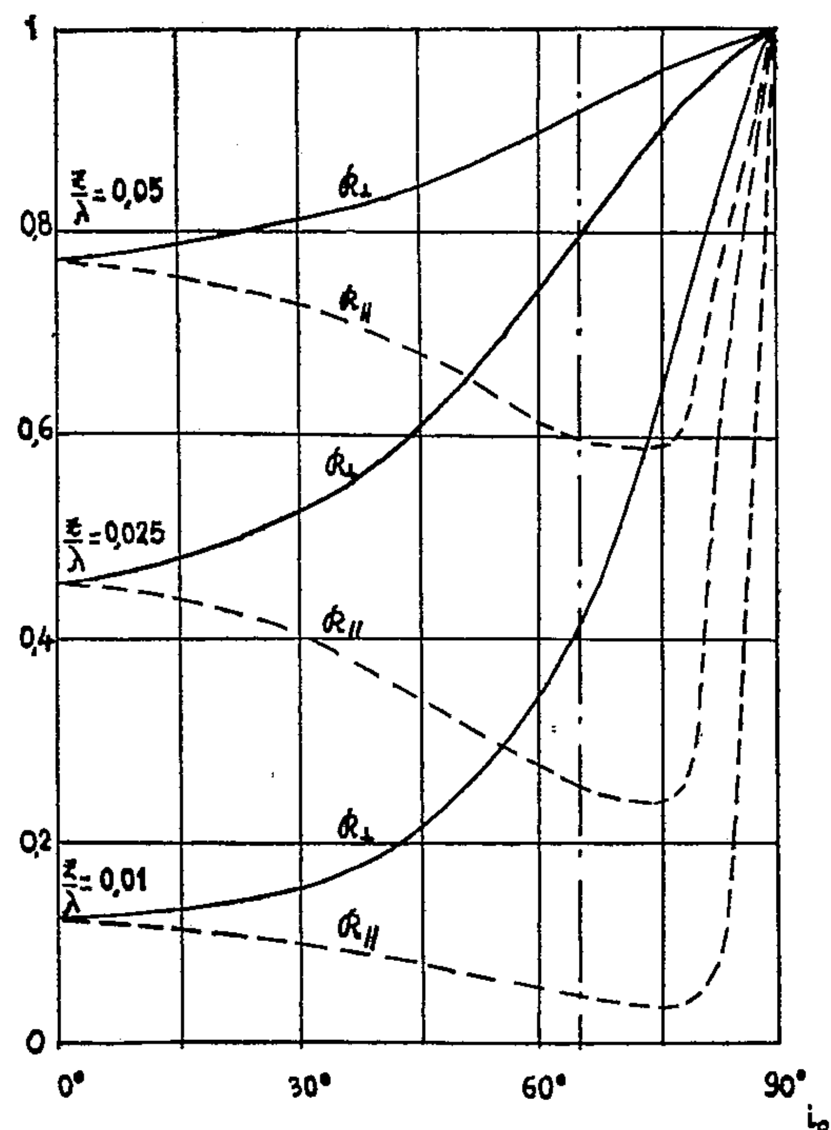


Fig. 2 *a*.

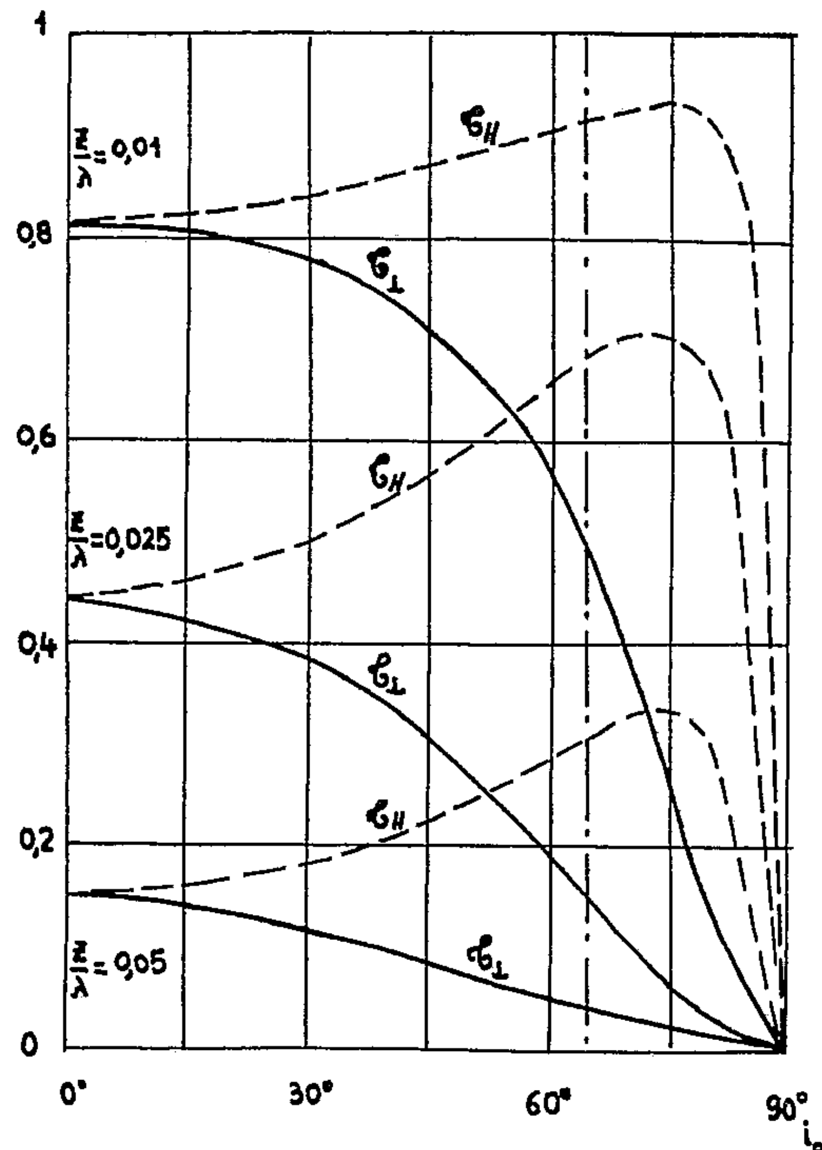


Fig. 2 *b*.

En outre, les variations sont du même ordre dans le cas où l'on utilise une autre longueur d'onde; on retrouve seulement le fait, déjà signalé

en incidence normale ([3]), que le facteur de réflexion diminue du jaune au violet, alors que le facteur de transmission diminue du jaune au violet pour les couches très minces et du violet au jaune pour les couches plus épaisses.

Il nous a paru intéressant de comparer les résultats expérimentaux donnés plus haut aux valeurs théoriques calculées par F. Scandone et L. Ballerini ([5]) pour une couche d'argent d'épaisseur Z placée dans l'air et sans support. Nous donnons (*fig.* 2) les courbes $\mathcal{R}$ et $\mathcal{T}$ en fonction de l'angle d'incidence obtenues par ces auteurs pour $Z/\lambda = 0{,}050$; $Z/\lambda = 0{,}025$; $Z/\lambda = 0{,}010$. Notons que ces auteurs ont utilisé pour leurs calculs les valeurs $\nu = 0{,}18$ et $\chi = 3{,}37$ comme constantes optiques du métal massif.

Bien que dans le cas étudié par Scandone et Ballerini la couche mince homogène ne repose pas sur un support, l'allure des courbes donnant les variations de $\mathcal{R}$ et $\mathcal{T}$ en fonction de i_0 est comparable aux résultats expérimentaux surtout pour les couches les plus épaisses. L'hypothèse de couche homogène semble donc assez satisfaisante en incidence oblique pour de telles couches. Pour les couches très minces, dont on sait que la structure est granulaire, la concordance est moins bonne.

Nous avons essayé d'étendre à l'incidence oblique la théorie que l'un de nous ([6]), ([7]) avait présentée pour expliquer la réflexion et la transmission des couches granulaires en incidence normale. Dans cette tentative d'explication, chaque grain métallique est considéré comme un dipôle induit par l'onde électromagnétique incidente; l'onde réfléchie ou transmise résulte alors de la superposition des ondes rayonnées par les grains métalliques et par les parties du support non recouvertes de métal. Dans le cas de l'incidence normale, chaque dipôle, constituant la couche, était induit en phase. Il n'en est plus de même en incidence oblique, ce qui introduit de grosses difficultés pour mener le même calcul.

Cette étude théorique sera exposée ultérieurement.

(*) Séance du 27 mars 1961.

([1]) M. Perrot et J.-P. David, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 194.
([2]) M. Perrot, *Revue des questions scientifiques*, 20 avril 1959.
([3]) J.-P. David, *Thèse*, Publication Scientifique de l'Université d'Alger.
([4]) J.-P. David et J. Tortosa, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 651.
([5]) F. Scandone et Ballerini, *Nuovo Cimento*, 3, 1946.
([6]) P. Dumontet et J.-P. David, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 518.
([7]) J.-P. David, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 69.

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Étude par spectrométrie infrarouge du sulfate de glycocolle : fréquences des vibrations de valence des groupements* O—H...O. Note (*) de M. **Michel-Pierre Bernard**, présentée par M. Jean Lecomte.

Essai d'interprétation du spectre du sulfate de glycocolle dans la région 1 800-2 800 cm^{-1}. En particulier une bande d'absorption à 1 885 cm^{-1}, attribuable à une vibration de valence correspondant à des ponts d'hydrogène de longueur 2,44 Å, est déplacée, par refroidissement à — 150° C, jusqu'à 1 900 cm^{-1}.

Nous avons étudié, à la température ambiante et à la température de l'azote liquide, avec un spectromètre Perkin-Elmer modèle 21 à prisme CaF_2, entre 1800 et 2 800 cm^{-1}, le spectre du sulfate de glycocolle en poudre, obtenu à partir de monocristaux et mélangé avec de l'huile de vaseline. Nous avons aussi fait l'étude par la méthode des disques de KBr.

Les travaux aux rayons X de Hoshino, Okaya et Pepinsky [1] révèlent que le sulfate de glycocolle présente deux types de ponts d'hydrogène, de longueurs respectives 2,44 et 2,54 Å, auxquels on peut faire correspondre des bandes dans la région spectrale étudiée.

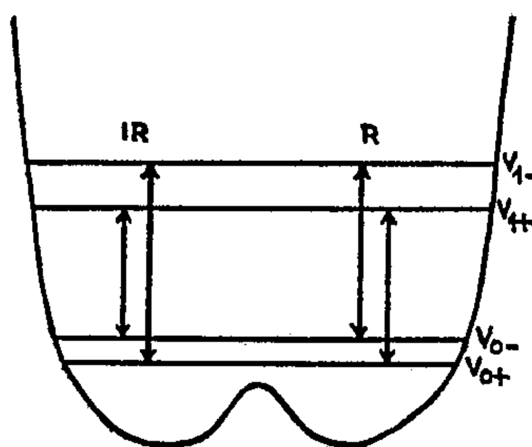


Fig. 1. — Représentation schématique des transitions actives en infrarouge et en Raman dans une fonction de potentiel symétrique avec double minimum.

La maille élémentaire contient trois molécules de glycocolle, présentes sous la forme d'ions glycinium $^{+}NH_3—CH_2—COO^{-}$ numérotés I, II, III et une molécule SO_4H_2, présente sous la forme d'un ion $SO_4^{=}$, tandis que les deux protons servent à former des ponts d'hydrogène. Les ponts de longueur 2,54 Å relient l'oxygène du carboxyle ionisé de l'ion glycinium I à l'oxygène de l'ion $SO_4^{=}$, et sont dissymétriques. Par contre les ponts de longueur 2,44 Å relient des oxygènes des carboxyles ionisés appartenant aux ions glycinium II et III. Les rayons X révèlent aussi que le proton peut occuper deux positions symétriques par rapport au centre de la liaison.

La fonction potentielle possède donc la forme représentée ci-dessus qui implique la résonance du proton.

Chaque niveau d'énergie est dédoublé, en sorte que le fondamental, défini par la transition de l'état quantique de base au premier état excité,

au lieu d'être représenté par une bande, donne lieu à quatre transitions, dont deux sont actives en infrarouge et deux actives en Raman. Nos notations sont conformes aux travaux de Blinc et Hadži (²).

D'autre part, les travaux de Nakamoto, Margoshes et Rundle (³) relient quantitativement la fréquence de vibration de valence correspondant à un pont d'hydrogène à la distance O—O, la fréquence diminuant quand la longueur décroît. Nous chercherons donc les fréquences de vibration des ponts de longueur 2,54 et 2,44 Å, respectivement au-dessus et au-dessous de 2100 cm^{-1}.

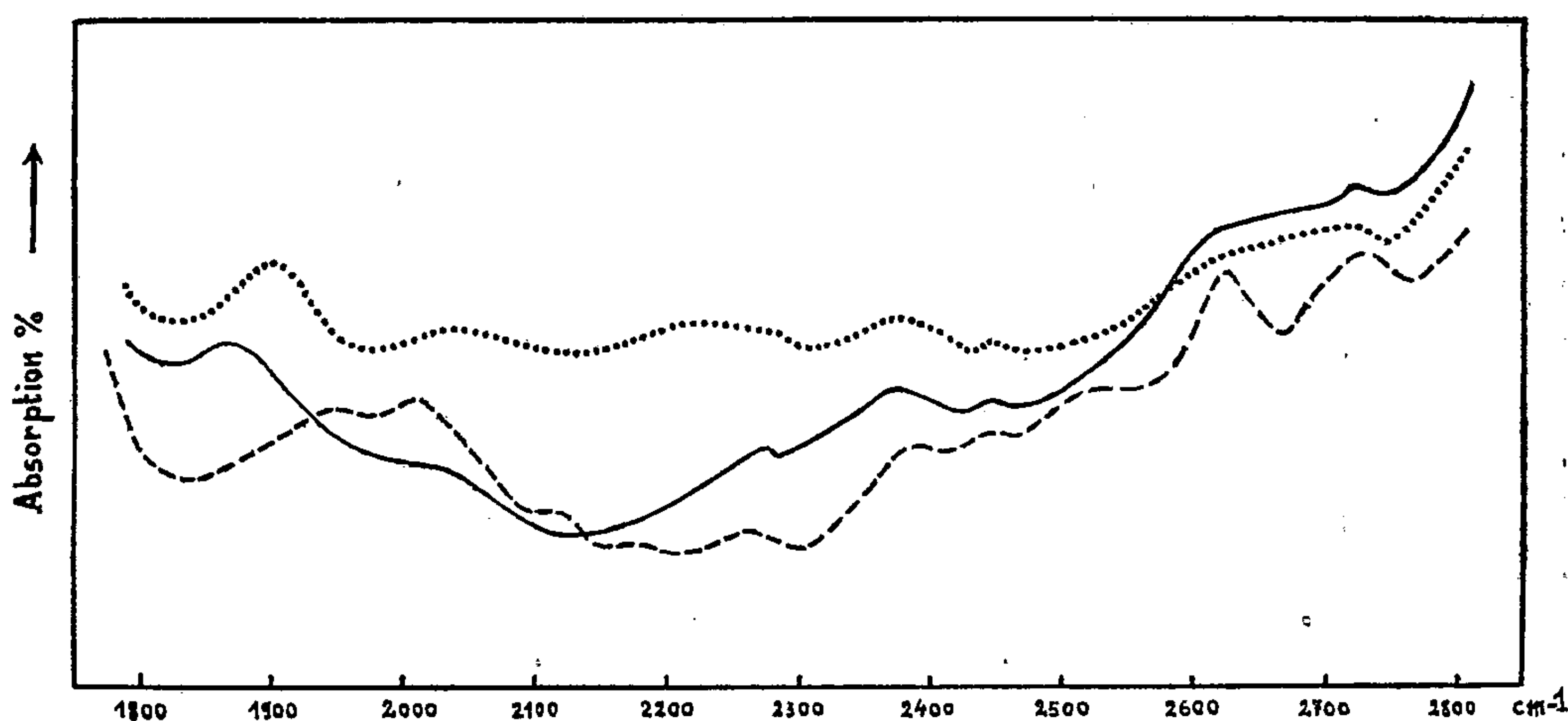


Fig. 2. — Spectres d'absorption infrarouge à l'état de poudre du sulfate de glycocolle.
———— mélangé avec de l'huile de vaseline à 20° C;
.... » » » » à — 150° C;
— — — — étudié à 20° C par la méthode des disques de K Br.

Dans le spectre de la poudre mélangée à l'huile de vaseline, on trouve une bande bien prononcée à 1885 cm^{-1}, qui par refroidissement à — 150° C se déplace en s'affinant jusqu'à 1900 cm^{-1}. Cette bande ne peut provenir des vibrations de combinaison de l'ion $SO_4^{=}$, qu'une étude antérieure a situées vers 2 040 et 2 350 cm^{-1}. Nous attribuons donc cette bande à la transition $\nu_{0+} — \nu_{1-}$ des ponts de longueur 2,44 Å, active en infrarouge. La fréquence de la transition $\nu_{0-} — \nu_{1+}$ est supposée inférieure à 1800 cm^{-1}, et cachée par les vibrations fondamentales du squelette de l'ion glycinium.

Il n'a pas été possible d'attribuer de fréquences précises aux vibrations des ponts d'hydrogène dissymétriques de longueur 2,54 Å. Ces vibrations se traduisent par une bande très large, qui s'étend entre 2 300 et 2 800 cm^{-1} et même peut-être au delà, car, à partir de 2 800 cm^{-1}, les vibrations fondamentales de valence des atomes d'hydrogène dans l'ion glycinium se superposent aux vibrations à étudier.

Signalons enfin que de nombreuses bandes, correspondant probablement à des combinaisons de vibrations du squelette de l'ion glycinium, ont été décelées à 2 375, 2 445, 2 650 et 2 725 cm^{-1}.

(*) Séance du 27 février 1961.

(1) S. Hoshino, Y. Okaya et R. Pepinsky, *Phys. Rev.*, 115, 1959, p. 323.

(2) R. Blinc et D. Hadži, *Molecular Physics*, 1, 1958, p. 391.

(3) K. Nakamoto, M. Margoshes et R. E. Rundle, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 6480.

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Effet de l'irradiation neutronique à basse température sur la conductivité électrique du fluorure de lithium.* Note (*) de Mme **Monique Dubois**, MM. **Pierre Berge** et **Georges Blanc**, présentée par M. Francis Perrin.

La comparaison des effets d'irradiation dans un réacteur nucléaire du fluorure de lithium à température ambiante et à la température de l'azote liquide permet de préciser les mécanismes de réarrangement des défauts primaires créés. Elle met en outre en évidence l'inhibition du rôle générateur de porteurs des impuretés divalentes.

1. *Introduction.* — Nous avons déjà signalé [1] que l'effet d'une irradiation en pile sur la conductivité de monocristaux de fluorure de lithium de qualité courante [2] peut se résumer ainsi :

a. en fonction de la dose de rayonnement reçue, la conductivité, après une décroissance initiale liée à la disparition des porteurs induits (« effet induit »), passe par un minimum pour rejoindre ensuite ou même dépasser la conductivité d'un cristal non irradié par suite de l'apparition de nouveaux porteurs (« effet intrinsèque »);

b. au cours du revenu en montée linéaire de température d'un échantillon ayant dépassé son minimum de conductivité on observe deux stades de guérison bien définis. Le premier qui se traduit par une diminution de conductivité correspond à l'élimination des nouveaux porteurs (« effet intrinsèque ») et le second (augmentation de la conductivité) à la réapparition des porteurs normaux (« effet induit »).

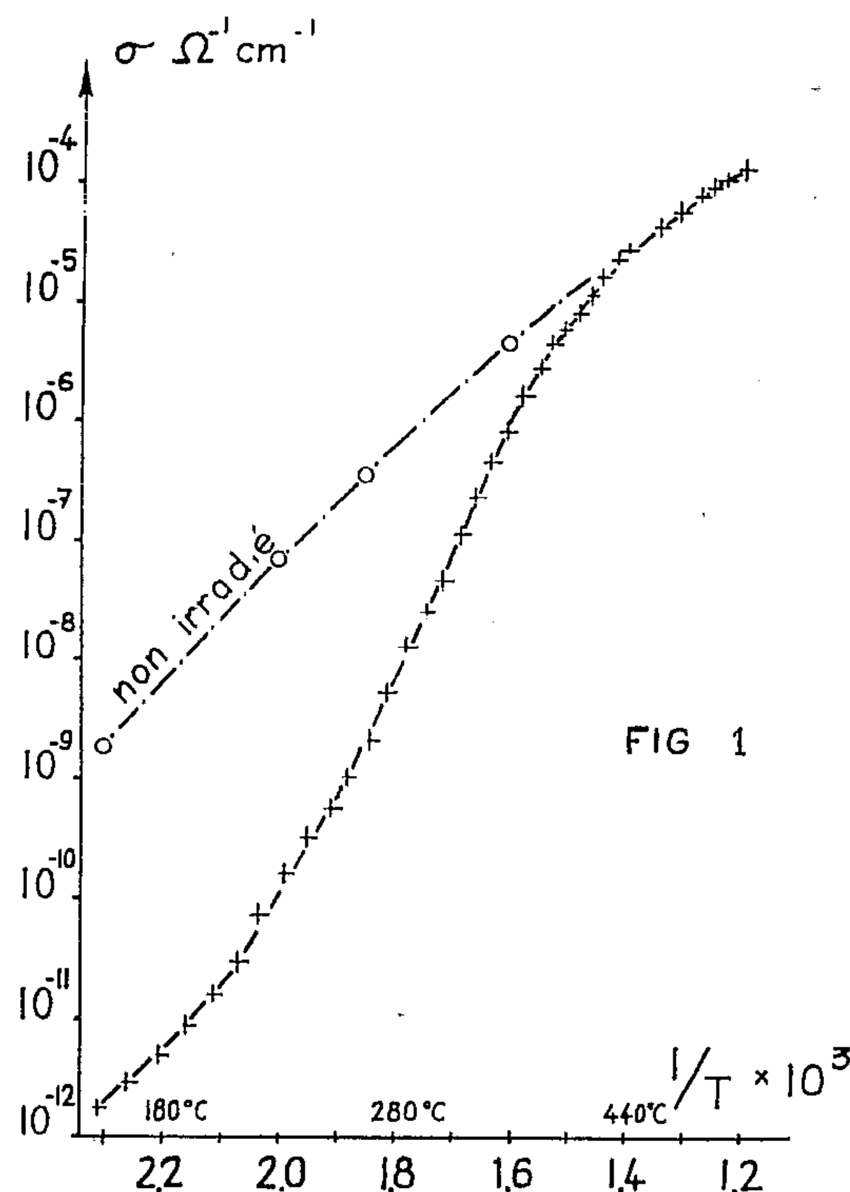
Nous avons pu confirmer ce double aspect de l'irradiation par l'étude d'un échantillon de grande pureté ($c \simeq 10^{-8}$). Cet échantillon présente un effet induit très réduit par rapport à un échantillon de qualité courante alors que l'effet intrinsèque garde la même valeur absolue [3].

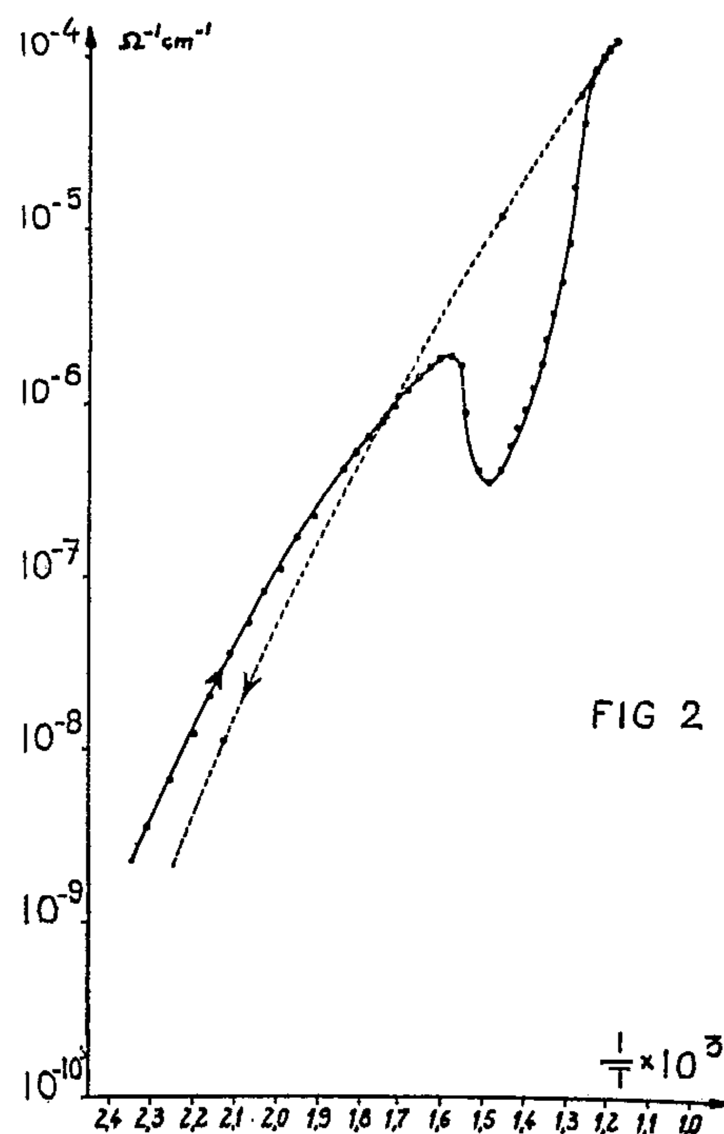
Nous avons irradié en pile des monocristaux de fluorure de lithium de qualité courante à la température de l'azote liquide [4]. Nous avons mesuré leur conductivité dans le domaine 80-600° C. La figure 1 représente le comportement en régime linéaire de température (300°/h) d'un échantillon irradié à une dose de 3.10^{18} n.v.t. à la température de l'azote liquide. On peut voir (*fig.* 2) le comportement d'un échantillon semblable irradié à température ambiante à la même dose et mesuré dans les mêmes conditions. La comparaison des deux courbes apporte des renseignements sur les mécanismes possibles de formation des porteurs intrinsèques et d'annihilation des porteurs induits.

2. *Étude de la formation des porteurs intrinsèques.* — Dès la plus basse température où elle est mesurable (80° C) la conductivité est inférieure d'un facteur 1000 à celle d'un échantillon non irradié; d'autre part, au

cours du recuit thermique, on n'observe pas le premier stade de guérison (diminution de la conductivité).

L'irradiation à basse température ne produit donc pas d'effet intrinsèque. Or, ni le nombre des défauts « primaires » créés ni leur nature ne dépendent de la température d'irradiation. Ce ne sont donc pas les propriétés des défauts primaires qu'on observe, mais celles de défauts secondaires résultant d'un réarrangement des défauts primaires.





Ces défauts secondaires, sources de porteurs intrinsèques, se forment donc à partir d'un équilibre complexe sous rayonnement dépendant de la température. Pour des défauts primaires chargés les réarrangements doivent tendre à la formation de défauts secondaires neutres.

Si la température d'irradiation est suffisante pour permettre la diffusion des défauts primaires de charge opposée on aboutit à un ensemble neutre, capable de se dissocier thermiquement pour fournir les porteurs de charge. D'après un modèle proposé précédemment (1), on peut identifier les défauts primaires à des lacunes lithium et fluor; le défaut secondaire serait alors le complexe lacune lithium-lacune fluor.

Si la température d'irradiation est insuffisante pour permettre la diffusion des défauts primaires chargés, les défauts secondaires neutres ne pourront alors être formés que par capture électronique. D'après le même modèle (1) les défauts secondaires formés à basse température seraient des centres colorés du type V et F qui viennent s'ajouter à ceux formés par les autres processus et ne participent pas à la conductivité.

3. *Étude de l'annihilation des porteurs induits.* — Cette absence d'effet intrinsèque va nous permettre d'étudier dans de bonnes conditions l'effet d'une irradiation en pile sur les porteurs induits. Un échantillon de pureté courante irradié à —196° C présente entre 80 et 200° C une conductivité réduite d'un facteur 1000 par rapport à celle du même échantillon non irradié : nous avons donc beaucoup moins ([5]) de porteurs induits.

D'autre part, le parallélisme des comportements ($\log \sigma$, $1/T$), pour l'échantillon irradié et l'échantillon non irradié, prouve que les porteurs restants ont la même énergie d'association que ceux qui existaient avant irradiation. On peut penser que ces porteurs proviennent de la dissociation de complexes de même nature mais beaucoup moins nombreux. Comme ces complexes sont formés d'une lacune lithium associée à une impureté divalente ([6]) il faut admettre que, sous l'effet de l'irradiation, une partie de ces impuretés perd son efficacité, soit par passage en position interstitielle (défaut de Frenkel), soit par capture d'un électron (centre coloré du type Z_1).

Au-delà de 200° C la caractéristique ($\log \sigma$, $1/T$) rejoint progressivement la caractéristique correspondant au domaine induit du cristal non irradié : les impuretés divalentes reprennent donc leur rôle normal.

(*) Séance du 20 mars 1961.

([1]) P. Berge e tG. Blanc, *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.*, 83, 1960, p. 257.

([2]) Concentration relative des impuretés : $c \simeq 10^{-4}$.

([3]) M. Dubois, P. Berge et G. Blanc, *Discussion of the Faraday Society*, n° 31, 1961.

([4]) Le dispositif d'irradiation à — 196° C fonctionnant dans la pile P 2 à Saclay a été conçu et réalisé par MM. Roubeau, Morin, Testard et Der Nigohossian.

([5]) Le facteur de diminution est certainement supérieur à 1000, car nous sommes dans un domaine de température où la dissociation Mg^{++} $\boxed{Li}$ est très partielle ([6]).

([6]) P. Berge, *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 83, 1960, p. 57.

([7]) P. Perio, M. Tournarie et M. Gance, *Monographie de Chimie physique*, Gauthier-Villars, Paris, 109, 1956.

([8]) M. Lambert, *Thèse*, Paris, 1958.

([9]) M. Dubois, M. Tournarie (sous presse).

PHYSIQUE CRISTALLINE. — *Résonance paramagnétique de la molécule* NO_2 *dans les halogénures alcalins dopés au nitrate.* Note (*) de MM. **Dirk Schoemaker** et **Étienne Boesman**, présentée par M. Jean Wyart.

Lorsque des monocristaux d'halogénures alcalins, dopés par addition de $AgNO_3$, KNO_3 et $NaNO_3$ au sel fondu lors de la croissance, sont recuits dans une atmosphère d'hydrogène, des cavités renfermant un produit gazeux sous pression se développent le long des dislocations. Une irradiation aux rayon X, suivie d'un traitement thermique conduit à un résultat similaire ([1]).

Afin d'obtenir plus d'informations au sujet du mécanisme encore mal compris de cette décoration des dislocations, nous avons étudié la résonance paramagnétique à la température ambiante, de cristaux de NaCl, KCl et KBr dopés au nitrate comme indiqué, et irradiés aux rayons X. Nous avons observé plusieurs spectres. Dans cette Note il est question d'un spectre intense, présent dans tous les types de cristaux étudiés. Maslakowez ([2]) a démontré par spectroscopie infrarouge, que ces cristaux, obtenus du sel fondu, contenaient toujours des ions NO_2^-, ce qui prouve qu'il y a un équilibre $NO_2^- \rightleftharpoons NO_3^-$ dans le sel fondu.

Le spectre en question est parfaitement isotrope et comporte trois lignes équidistantes d'intensités égales. Ceci indique que la structure hyperfine provient du noyau N^{14} (99,635 %). En effet, celui-ci est le seul présent ayant un spin nucléaire $I = 1$.

Il est clair que le centre ne comporte qu'un noyau d'azote, probablement lié à l'oxygène, qui n'a pas de moment nucléaire.

La différence Δg est positive, c'est-à-dire que la résonance provient vraisemblablement d'un trou positif capturé. Les facteurs g, la séparation hyperfine A (en gauss) et la largeur des raies (entre les zéros de la seconde dérivée) sont donnés dans le tableau I.

Tableau I.

Facteur g, séparation hyperfine A, *et largeur des raies* ΔH, *de la résonance du* NO_2 *dans des cristaux irradiés dopés au nitrate dans le melt.*

	g.	$A^{(gauss)}$.	$\Delta H^{(gauss)}$.
NaCl	$2,0061 \pm 0,0005$	$13,7 \pm 0,5$	$7,5 \pm 1$
KCl	$2,0069 \pm 0,0005$	$13,7 \pm 0,5$	$2,3 \pm 0,3$
KBr	$2,0069 \pm 0,0005$	$13,7 \pm 0,5$	$2,7 \pm 0,3$

Nous sommes tentés d'attribuer cette résonance à la molécule NO_2. Quelques arguments en faveur de ce point de vue, ainsi qu'une discussion de la valeur anormale de la séparation hyperfine seront présentés maintenant.

La résonance paramagnétique du NO_2 à l'état gazeux ([3]), dans une

solution de CS_2 et CCl_4 [4], dans une matrice d'argon [5] et dans plusieurs nitrates irradiés [6], [7], [8] a été étudiée précédemment. Remarquons cependant que l'attribution de la résonance au NO_2 dans le cas des nitrates irradiés, n'est pas entièrement certaine.

Le tableau II, qui résume les valeurs publiées de la séparation hyperfine, montre qu'il y a des écarts considérables. La différence de A entre les

TABLEAU II.

Valeurs publiées de la séparation hyperfine A *de la molécule* NO_2 *dans divers états.*

A (gauss).	État.	Référence.
47	Gazeux	[3]
106	Solution de NO_2 dans CS_2 et CCl_4	[4]
57,8	NO_2 dans une matrice d'argon	[5]
67,5	$NaNO_3$ irradié aux rayons X	[6]
68,5 (A_x), 47 (A_z),	Nitrate de lanthanum-magnésium, irradié aux rayons (, ,)	[7]
67	Nitrate de magnésie-bismuth irradié	[8]

références [3] et [4] a été discutée dans [4] mais jusqu'à présent aucun calcul ou explication satisfaisante pour la valeur de A dans les cristaux ont été donnés. Si l'on accepte que la résonance dans les nitrates [5], [6], [7] est attribuée au NO_2, on constate que A dépend fortement de l'environnement. D'autre part, il ne faut attribuer aucune importance aux données de [5], [6], [7] dans notre étude. Comme la valeur de A que nous avons obtenue dans les halogénures alcalins dopés au nitrate, est très différente des valeurs citées dans le tableau II, une comparaison de A ne permet pas l'identification du centre paramagnétique. Ceci nous a amené à préparer des cristaux de KCl et KBr à partir d'une solution, contenant des ions NO_2^- parce que dans ces circonstances l'oxydation ou la décomposition de l'ion NO_2^- est vraisemblablement négligeable. Après irradiation de ces cristaux aux rayons X on trouve en effet un spectre isotrope de trois raies, dont les caractéristiques sont résumées dans le tableau III. La comparaison

TABLEAU III.

Facteur g, séparation hyperfine A, *et largeur des raies* ΔH *de la résonance du* NO_2 *dans les cristaux irradiés de* KCl *et* KBr *préparés à partir d'une solution contenant du* NO_2^-.

	g.	A (gauss).	ΔH (gauss).
KCl	2,0066 ± 0,0005	13,7 ± 0,5	2,4 ± 0,4
KBr	2,0065 ± 0,0005	13,7 ± 0,5	3 ± 0,4

de I et III démontre clairement que les spectres dans les deux types de cristaux sont identiques. Pour cette raison, nous croyons pouvoir attribuer la résonance au NO_2. Remarquons cependant que nous ne pouvons pas expliquer la valeur faible de A. Au moment de la rédaction de cette Note, nous avons pris connaissance des expériences de Jaccard [8]. Le spectre qu'il a trouvé, et que nous avons étudié également, est différent de celui dont

il est question ici. Nous reviendrons sur cette question dans une publication ultérieure, où nous décrirons également d'autres expériences, qui ont pour but de vérifier notre hypothèse.

(*) Séance du 20 mars 1961.

(1) S. AMELINCKX, W. MAENHOUT-VAN DER VORST et W. DEKEYSER, *Acta Met.*, 7, 1959, p. 8.

(2) I. MASLAKOWEZ, *Z. Phys.*, 51, 1928, p. 696.

(3) J. C. CASTLE et R. BERINGER, *Phys. Rev.*, 80, 1950, p. 114.

(4) G. R. BIRD, J. C. BAIRD et R. B. WILLIAMS, *J. Chem. Phys.*, 28, 1958, p. 738.

(5) C. K. JEN, S. N. FONER, E. L. COCHRAN et V. A. BOWERS, *Phys. Rev.*, 112, 1958, p. 1169.

(6) W. ARD, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 1967.

(7) B. BLEANEY, W. HAYES et P. M. LLEWELLYN, *Nature*, 179, 1957, p. 140.

(8) P. FIELDS, A. FRIEMAN, B. SMALLER et W. LOW, *Phys. Rev.*, 105, 1957, p. 757.

(9) C. JACCARD, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 5, 1960, p. 418.

(*Laboratorium voor Kristallografie en Studie van Vaste Stoffen*, *Rozier* 6, *Gent*, *Belgique*.)

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Effet de l'oxygène sur les scintillateurs liquides*. Note (*) de MM. **Gilbert Laustriat** et **André Coche**, présentée par M. Francis Perrin.

L'effet inhibiteur de l'oxygène sur le rendement des scintillateurs liquides dépend notamment du solvant, du soluté et de la concentration de ce dernier. L'étude de ces phénomènes permet de conclure à un processus de transfert d'énergie du solvant au soluté autre que le processus radiatif.

Si l'effet inhibiteur de l'oxygène sur le rendement des scintillateurs liquides est bien établi ([1]), son mécanisme est encore mal connu. Pour certains auteurs, en effet, il s'agirait d'une réaction photochimique ([1]), alors que pour d'autres, on serait en présence d'un processus physique se manifestant, soit sur l'émission du soluté fluorescent uniquement ([2]), soit au niveau du solvant et du soluté ([3]), ([4]), ([5]).

Le but de ce travail était d'examiner les variations de l'effet de l'oxygène en fonction de divers paramètres, en vue d'obtenir des indications sur la nature du processus inhibiteur ainsi que sur les mécanismes susceptibles d'expliquer le transfert d'énergie du solvant au soluté.

Nous avons tout d'abord envisagé l'influence de la composition du scintillateur sur l'effet observé, en utilisant une série de solutions différant entre elles, soit par la nature du solvant (xylène, toluène, dioxane et phénylcyclohexane), soit par celle du soluté [*p*-terphényle (TP), diphényl-2.5 oxazole (PPO), phényl-2 biphényl-5 oxadiazole (PBD), phényl-2 α-naphtyl-5 oxazole (α-NPO), méthyl-4 diéthylamino-7 coumarine (DMC)].

Dans ces expériences, la concentration du soluté est toujours de 15.10^{-3} M/l, soit environ 3 g/l. Chaque solution saturée d'air, est introduite dans un récipient posé sur la fenêtre d'un photomultiplicateur et irradiée par une source de ^{137}Cs. Les impulsions du compteur sont analysées par un sélecteur multicanaux et les variations du rendement lumineux du scintillateur sont appréciées en observant, sur le spectre délivré par le sélecteur, le déplacement du pic des électrons de conversion lorsqu'on élimine l'oxygène dissous par un courant d'azote.

Nous avons constaté que l'importance de l'effet inhibiteur dépendait à la fois du soluté et du solvant utilisés.

Pour un solvant donné, les valeurs obtenues sont assez peu différentes d'un soluté à l'autre, l'effet étant toutefois nettement plus accentué dans le cas de la DMC. Comme c'est le premier niveau d'excitation électronique du soluté qui est responsable de l'émission du scintillateur, on peut déduire de ces résultats que la stabilité de ce niveau vis-à-vis des effets inhibiteurs varie peu d'un soluté à l'autre, sauf en ce qui concerne la DMC dont les molécules excitées seraient relativement instables. Ceci est d'ailleurs en bon accord avec le coefficient de température élevé trouvé pour la DMC ([6]),

ainsi qu'avec le rendement relativement faible des scintillateurs réalisés avec cette substance ([7]), ([8]).

La nature du solvant a une grande influence sur l'effet inhibiteur, ce dernier étant environ deux fois plus important dans le toluène et le xylène que dans le phénylcyclohexane et le dioxane. Ce phénomène est toutefois difficile à interpréter, car, en plus des différences de stabilité des molécules excitées, interviennent également les différences de solubilité de l'oxygène dans les divers solvants.

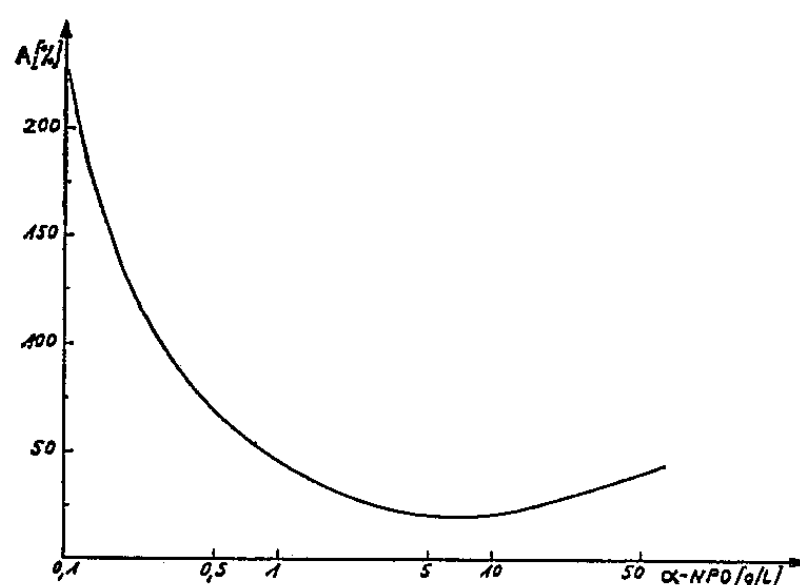


Fig. 1.

L'effet inhibiteur dépend étroitement, par ailleurs, de la concentration en soluté. La figure 1, montre les améliorations relatives A, observées après passage du courant d'azote, sur diverses solutions de α-NPO dans du xylène. On voit que l'action de l'oxygène, très importante pour les solutions diluées, diminue rapidement lorsque la concentration augmente, passe par un minimum et s'accroît ensuite légèrement aux concentrations élevées.

Pour interpréter ces résultats, il fallait examiner séparément l'influence de l'oxygène sur la fluorescence du soluté et sur le transfert d'énergie solvant-soluté. Pour cela, nous avons réalisé une série d'expériences en excitant la fluorescence par une radiation ultraviolette absorbée, soit par le solvant, soit par le soluté.

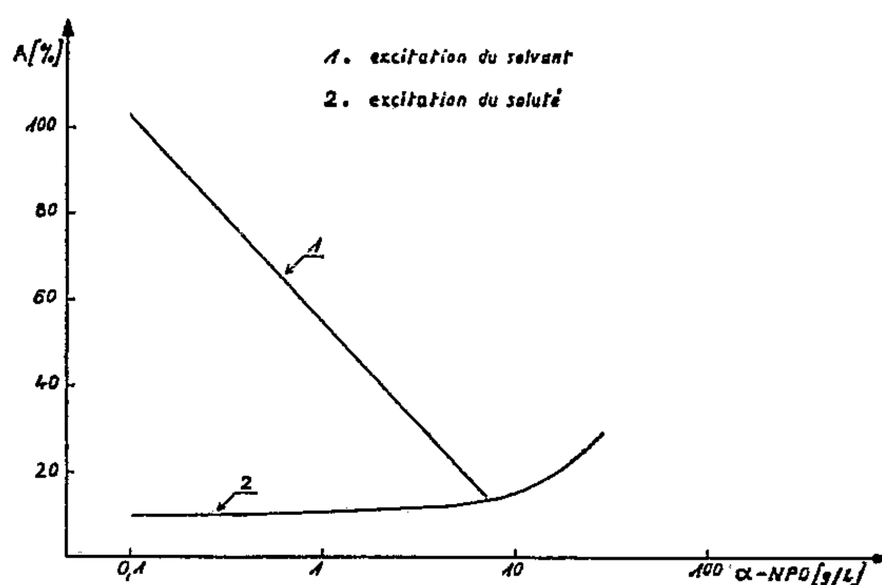


Fig. 2.

Lorsque la radiation est absorbée par le solvant, les molécules de ce dernier sont excitées dans leur premier niveau et la fluorescence est consé-

cutive au transfert d'énergie solvant-soluté. Dans ces conditions, on constate (courbe 1 de la figure 2) que l'effet inhibiteur diminue rapidement pour des concentrations en soluté croissantes, entre 10^{-1} et 10 *g*/l. Cette observation, analogue à celle faite par Bar et Weinreb [9] sur des solutions d'anthracène dans le toluène, montre que le phénomène observé dans le même intervalle de concentration lors de l'excitation par un rayonnement nucléaire (*fig.* 1) est imputable à l'effet de l'oxygène sur le transfert d'énergie du solvant au soluté.

En ce qui concerne le mécanisme de ce transfert, la variation de l'effet inhibiteur avec la concentration en soluté semble aller à l'encontre de l'hypothèse d'un processus radiatif [10] : dans cette hypothèse, en effet, l'action de l'oxygène à ce stade du transfert se manifesterait sur l'émission de photons du solvant et devrait donc être indépendante de la teneur en soluté. Nos résultats, par contre, s'interprètent aisément si l'on envisage un autre mode de transfert [migration de l'énergie entre molécules voisines (« collisions ») [11] ou transfert à distance par résonance [12]] puisqu'alors la vie moyenne des molécules excitées de solvant décroît lorsque la concentration en soluté augmente. Dans ces conditions la probabilité d'interaction entre l'oxygène et les molécules de solvant excitées diminue également.

La courbe 2 de la figure 2 indique que l'effet de « coupure » sur l'émission du soluté est faible et qu'il augmente au-delà de 10 g/l. Cette augmentation, qui rend compte de la forme de la courbe de la figure 1 aux concentrations supérieures à 10 g/l, est peut-être due à la réabsorption de la lumière de fluorescence par le soluté lui-même. La réabsorption, en effet, est d'autant plus importante que la concentration est élevée et elle a pour effet d'exciter de nouvelles molécules de soluté, elles-mêmes sujettes à la « coupure » par l'oxygène.

(*) Séance du 27 février 1961.

(1) R. W. PRINGLE, L. D. BLACK, B. L. FUNT et S. SOBERING, *Phys. Rev.*, 92, 1953, p. 1582.
(2) H. H. SELIGER, C. A. ZIEGLER et I. JAFFE, *Phys. Rev.*, 101, 1956, p. 998.
(3) M. FURST et H. KALLMANN, *J. Chem. Phys.*, 26, 1957, p. 1321.
(4) R. K. SWANK et W. L. BUCK, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1, 1956, p. 183.
(5) G. HÖFER et A. SCHMILLEN, *Angew. Chem. Dtsch.*, 71, n° 13, 1959, p. 431.
(6) G. LAUSTRIAT, *Thèse*, Strasbourg, 1960.
(7) J. R. ARNOLD, *Science*, 192, 1955, p. 1139.
(8) R. HENCK, *Thèse Doctorat* 3e *cycle*, Strasbourg, 1960.
(9) V. BAR et A. WEINREB, *J. Chem. Phys.*, 29, 1958, p. 1412.
(10) J. B. BIRKS, *Phys. Rev.*, 94, 1954, p. 1567.
(11) H. KALLMANN et M. FURST, *Liquid Scintillation Counting*, Pergamon Press, 1958, p. 3.
(12) S. G. COHEN et A. WEINREB, *Proc. Phys. Soc.*, B 69, 1956, p. 593-605.

(Centre de Recherches nucléaires de Strasbourg, Département de Chimie nucléaire.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Chaleurs d'immersion du noir de carbone et du gel de silice dans les paraffines normales liquides.* Note (*) de M. **Louis Robert**, présentée par M. Paul Pascal.

Nous caractérisons la chaleur d'immersion d'un solide dans un liquide par une chaleur molaire d'immersion qui se présente comme une grandeur calculable à partir de contributions atomiques. Cette grandeur est utilisée ici pour caractériser l'adsorbabilité des paraffines normales sur les noirs de carbone et sur le gel de silice.

J'ai montré qu'il existait une corrélation entre la chaleur d'immersion h_l^0 (exprimée en ergs par centimètre carré) d'une solide dans un liquide et l'adsorbabilité de ce liquide sur le solide [1], [2]. Il est donc possible de remplacer le classement par adsorbabilité par le classement par chaleur d'immersion. Cependant si ce résultat est important en ce sens qu'il permet de préciser une notion — l'adsorbabilité — par un nombre, il n'apporte pas tel quel une solution à l'étude des facteurs qui conditionnent l'adsorbabilité. En particulier, il ne permet pas de prévoir si telle ou telle molécule sera plus adsorbable qu'une autre sur un solide donné. L'examen des valeurs h_l^0 m'a amené à trouver pour les paraffines normales une relation entre la chaleur d'immersion du noir de carbone et du gel de silice et la structure moléculaire.

J'ai admis, ce qui est confirmé par de nombreuses expériences, que l'interaction entre les molécules d'un liquide et la surface d'un solide n'intéresse pratiquement que les molécules en contact direct avec le solide et formant le film unimoléculaire d'adsorption. Dans ces conditions, on peut introduire la chaleur molaire d'immersion, que j'écrirai $H_{l(M)}^0$ et que je définirai comme étant la chaleur d'immersion d'une quantité de solide tel que l'on ait sur sa surface la formation d'une couche unimoléculaire correspondant à une mole du composé liquide, soit

$$H_{l(M)}^0 = N\sigma h_l^0,$$

où N est le nombre d'Avogadro, et σ l'aire d'encombrement superficie. des molécules dans le film d'adsorption.

Cette chaleur molaire d'immersion s'exprimera en calories par mole Si l'on exprime σ en angströms carrés et h_l^0 en ergs par centimètre carré, on aura

$$H_{l(M)}^0 = 1,45\,\sigma h_l^0.$$

J'ai appliqué cette formule au cas des paraffines normales sur les noirs de carbone et sur le gel de silice.

Pour les valeurs de σ des paraffines normales, on dispose seulement des valeurs déduites des isothermes d'adsorption en phase vapeur sur des noirs de carbone de surface spécifique connues par ailleurs (par la méthode BET à l'azote). Des quelques mesures faites on déduit que les

molécules de paraffine sont couchées sur la surface du solide dans le film d'adsorption. À partir d'une étude sur la structure des molécules de paraffine à chaîne droite [3], j'ai déduit la relation suivante, en fonction du nombre n d'atomes de carbone :

$$\sigma = 2 \times 14 + 6{,}7(n-2)\ \text{Å}^2,$$

6,7 Å^2 représente la contribution des groupements CH_2 et 14 Å^2 celle d'un groupement CH_3 terminal à l'aire d'encombrement superficiel.

1. *Cas des noirs de carbone.* — Sur les noirs de carbone, l'adsorbabilité des paraffines normales augmente avec leur poids moléculaire [1]. Il en est de même des chaleurs d'immersion h_i^0, d'après les résultats de divers auteurs [4].

En appliquant les relations exprimées plus haut à ces résultats expérimentaux, il est possible de déduire la chaleur d'immersion molaire

$$H_{i(M)}^0 = 3\,000 + 1\,500(n-2)\ \text{cal/mole}.$$

Ce résultat montre qu'on peut considérer la chaleur d'immersion molaire de paraffines normales comme la somme des contributions des groupements CH_2 et CH_3 formant la molécule, ces contributions étant d'ailleurs toutes égales à 1500 cal.

On en déduit les chaleurs d'immersion h_i^0 théorique des paraffines normales :

n-pentane	108 ergs/cm²	n-octane	121,5 ergs/cm²
n-hexane	113 »	n-hexadécane	136 »
n-heptane	118 »	(CH_2)	154 »

On voit que h_i^0 des paraffines normales augmente avec le poids moléculaire en tendant vers une limite donnée par $1500/6{,}7 . 1{,}45 = 154$ ergs/cm².

L'adsorbabilité relative des paraffines normales sur le noir de carbone doit donc régulièrement augmenter et doit tendre vers une limite.

2. *Cas du gel de silice.* — J'ai indiqué que l'adsorbabilité des paraffines normales sur le gel de silice et que la chaleur d'immersion du gel de silice dans ces paraffines normales diminuent quand leur poids moléculaire augmente. On ne dispose que de peu de mesures de h_i^0 pour le gel de silice. J'ai déterminé les valeurs suivantes par calorimétrie, sauf pour le n-butane où j'ai déduit h_i^0 de la chaleur différentielle d'adsorption en phase vapeur :

n-paraffines	C_6.	C_7.	C_8.	C_{16}.
h_i^0 (ergs/cm²)	90	81	80	80

De ces valeurs il est difficile de déduire avec précision les coefficients d'une relation d'additivité du type de celle que j'ai établie pour les noirs de carbone. Il est cependant possible d'obtenir des ordres de grandeur. En écrivant

$$H_{i(M)} = 2A + (n-2)B,$$

on voit que, pour que h_i^0 diminue quand n augmente, il faut $2A/28 > B/6,7$, soit $A > 2,08\,B$, et que, d'autre part, pour que h_i^0 d'une paraffine infiniment longue soit inférieure à 80 ergs/cm², il faut $B < 780$ cal.

On peut alors établir une relation approximative :

$$H_{i(M)} = 2 \times 1\,750 + (n-2)\,750$$

montrant une contribution de 1750 cal par CH_3 et de 750 cal par CH_2. Une telle relation amène aux valeurs suivantes :

n-paraffines	C_4.	C_6.	C_7.	C_{16}.	C.
h_i^0 (ergs/cm²)	83,5	82	81,5	79,5	77

On a ainsi une diminution de l'adsorbabilité des paraffines normales sur le gel de silice quand le poids moléculaire augmente.

(*) Séance du 13 mars 1961.

(1) L. ROBERT, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 742.

(2) L. ROBERT, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1103.

(3) L. ROBERT, CH. ALEXANIAN et J. BUZON, *Actes et Documents du* IIIe *Congrès Mondial du Pétrole*, La Haye, 1951.

(4) HEALEY, CHESSIK, ZETTLEMAYER et YOUNG, *J. Phys. Chem.*, 58, 1954, p. 887; BARTELL et SUGGIT, *J. Phys. Chem.*, 58, 1954, p. 36.

(*Centre d'Études et Recherches des Charbonnages de France.*)

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Pulvérisation cathodique de cibles métalliques par des ions d'énergie moyenne* (10-100 keV). Note (*) de Mme **NICOLE COLOMBIE**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Description sommaire du montage expérimental utilisé. Résultats concernant la vitesse de pulvérisation de cibles de cuivre et d'argent bombardées par des ions d'argon dont l'énergie varie de 10 à 100 keV.

Introduction. — Le bombardement ionique d'une cible arrache à celle-ci des électrons (émission secondaire) et des atomes, ionisés ou neutres (pulvérisation cathodique). Le nom attribué à ce dernier phénomène rappelle qu'il a été tout d'abord observé sur les cathodes des tubes à décharge, frappées par les ions positifs formés et accélérés par le champ existant entre les électrodes.

Très naturellement, les premières études du phénomène et, en particulier, la détermination de la « vitesse de pulvérisation », ont été faites en prenant pour cible la cathode d'un tube à décharge. Ces conditions expérimentales se prêtent mal à une étude précise, car il est bien difficile de connaître la nature, l'énergie et le nombre des ions frappant réellement la cible. En conséquence, tous les résultats ainsi obtenus sont difficilement exploitables.

Des conditions expérimentales beaucoup mieux définies sont obtenues en réalisant un faisceau d'ions de nature, d'énergie, d'intensité bien définies. Ce faisceau d'ions vient bombarder la cible disposée dans une enceinte où règne un très bon vide, afin d'éviter la diffusion du faisceau d'ions par le gaz résiduel, ou celle de la matière pulvérisée. Il est alors possible de connaître l'intensité du faisceau d'ions frappant la cible, la masse réelle arrachée à celle-ci, et de calculer, pour des conditions bien définies, la vitesse de pulvérisation cathodique. Nous choisissons pour définition de cette vitesse le rapport $S = N_a/N_i$, du nombre d'atomes (ionisés ou neutres) arrachés à la cible au nombre d'ions incidents.

Le phénomène de pulvérisation cathodique a été utilisé, soit pour obtenir des films minces, soit comme méthode d'attaque métallographique ([1]). Un regain d'intérêt s'est attaché à ce phénomène au cours de ces dernières années dans la mise en œuvre de techniques commodes en diffraction et microscopie électronique ([2]), ([3]), ([4]). D'autre part, ce phénomène intervient obligatoirement en même temps que l'émission d'électrons secondaires dans le microscope électronique à émission ([5]), ([6]).

Malgré ces développements, aucune étude d'ensemble du phénomène n'existe pour des ions incidents d'énergie comprise entre 10 et 150 keV ([7]). Nous présentons ici le montage que nous avons réalisé pour aborder ce problème, et les premiers résultats que nous avons obtenus.

Montage expérimental (*fig.* 1). — La source d'ions utilisée est d'un type haute fréquence; elle fournit un faisceau d'ions qui peut atteindre plusieurs milliampères. Les ions sont extraits par l'intermédiaire de l'électrode E dont le potentiel peut varier de 0 à — 5 kV par rapport à celui de l'électrode supérieure de la source. Un tube accélérateur composé d'un système de deux électrodes (A_1 et A_2) permet de focaliser le faisceau sur la cible M et de l'accélérer. Le diaphragme e_1 (Ø = 2 mm) définit l'ouverture du faisceau d'ions. L'objet M est situé dans une enceinte où la pression reste inférieure à 5.10^{-6} mm Hg. La cible (à la masse) est entourée d'un cylindre e_3 porté à un potentiel de ± 200 V destiné à recueillir, soit les électrons secondaires (polarisation positive), soit les ions secondaires (polarisation négative) formés par l'impact du faisceau d'ions sur la cible.

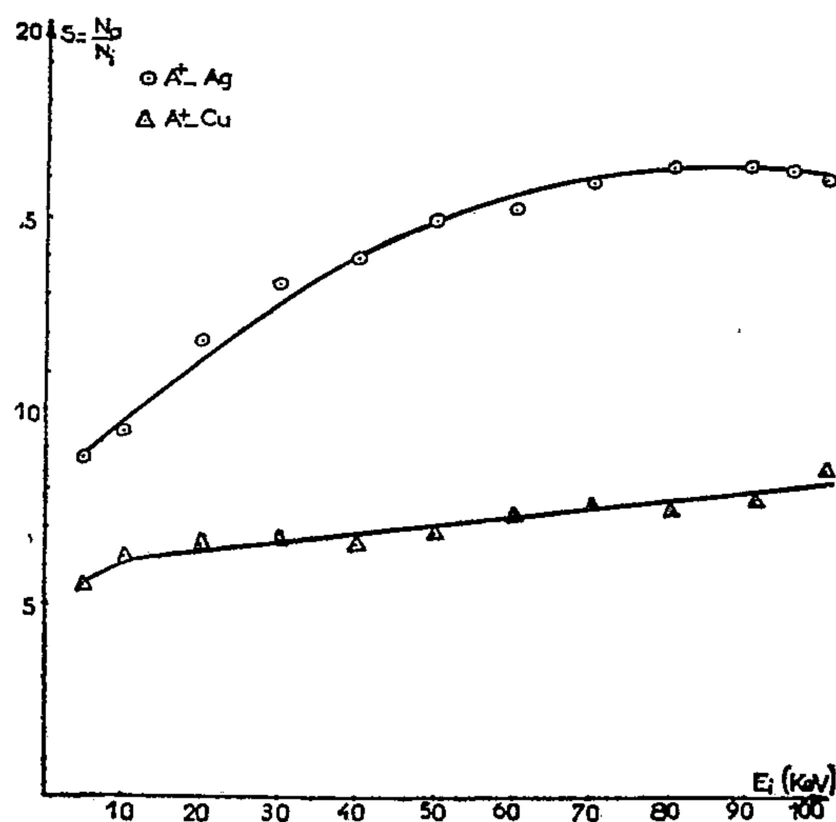


Fig. 2.

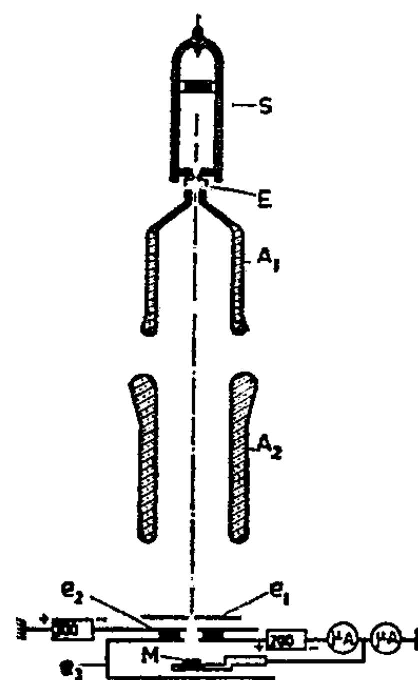


Fig. 1.

L'électrode e_2 polarisée à — 300 V ramène vers le collecteur les électrons secondaires susceptibles de repartir pour l'ouverture supérieure du cylindre. Un tel montage nous permet de mesurer le courant d'ions primaires et le courant d'électrons secondaires.

Résultats expérimentaux. — *a. Mesure de la vitesse de pulvérisation.* — La vitesse, ou taux de pulvérisation, est définie par le nombre d'atomes arrachés par ion incident, soit $S = N_a/N_i$.

Le nombre d'ions N_i frappant la cible est déterminé en mesurant l'intensité I_0 du faisceau d'ions et la durée du bombardement t. Nous avons admis que la majorité des ions est constituée par des ions A^+ comme cela est le cas pour les sources haute fréquence utilisées ici.

Dans toutes nos expériences nous avons opéré avec une densité ionique i_0 constante, de l'ordre de 10 $\mu A/mm^2$.

Le faisceau étant limité par le diaphragme e_1 de diamètre 2 mm, cette densité correspond à une intensité ionique constante $I_0 = 50$ μA. La durée de bombardement varie suivant l'accélération des ions et la nature de la

cible. Cette durée est choisie pour que la perte de masse du métal soit de l'ordre du milligramme. La quantité de matière arrachée permet le calcul du nombre N_a d'atomes pulvérisés.

b. Résultats. — A titre d'exemple, nous présentons ici le résultat obtenu pour la vitesse de pulvérisation S en fonction de l'énergie des ions incidents, ceci dans le cas d'ions *argon* frappant respectivement des cibles polycristallines d'argent et de cuivre purs.

La figure 2 donne les courbes correspondantes lorsque l'énergie des ions varie de 10 à 100 keV. On peut remarquer l'augmentation rapide de la vitesse de pulvérisation de l'argent : le nombre d'atomes émis par ion incident passe de 9 à 16,5 environ. Au-delà de 90 keV, le taux de pulvérisation semble amorcer une décroissance.

La variation de la vitesse de pulvérisation du cuivre en fonction de l'énergie est au contraire très lente : 6,3 à 10 keV, 8,5 à 100 keV. Les résultats obtenus entre 10 et 25 kV peuvent être comparés à ceux de Rol et Fluit ([10]). Dans cet intervalle d'énergie, et pour les mêmes ions, les auteurs trouvent un taux de pulvérisation qui varie de 6,4 à 7,1, ce qui est en accord avec les résultats que nous avons obtenus.

(*) Séance du 27 février 1961.

([1]) A. ANDANT, *J. Phys. Rad.*, 11, 1950, p. 351.

([2]) R. CASTAING et P. LABORIE, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1330.

([3]) CH. FERT, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 333.

([4]) J.-J. TRILLAT, *Techniques récentes en microscopie électronique et corpusculaire*, C.N.R.S., p. 260-268.

([5]) G. MÖLLENSTEDT et H. DECKER, *C. R. Congrès Berlin*, Springer, 1958.

([6]) R. SIMON, *Thèse*, Toulouse, 1959.

([7]) L'étude du phénomène de pulvérisation cathodique par des ions d'énergie inférieure à 1 000 eV a fait l'objet de nombreux travaux. L'étude la plus complète a été faite par G. K. Wehner ([8]), ([9]). Rappelons que les techniques auxquelles se rapportent les références ([2]), ([3]), ([4]) et ([5]), utilisent couramment des énergies comprises entre 2 et 30 keV.

([8]) G. K. WEHNER, *Phys. Rev.* (U. S. A.), n° 35, 1957, p. 108.

([9]) G. K. WEHNER, *Phys. Rev.* (U. S. A.), n° 4, 1958, p. 112 (1120-4).

([10]) P. R. ROL, J. M. FLUIT et J. KISTMAKER, *3rd Internat. Conf. on ioniz. Phenomena in gases*, Venice, June 11-15, 1957.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Résines à propriétés rédox d'acétalisation de l'alcool polyvinylique par la formyl-2 anthraquinone.* Note (*) de MM. **André Étienne** et **Georges Izoret**, présentée par M. Georges Champetier.

Description de polymères anthraquinoniques du type acétals de la formyl-2 anthraquinone et de l'alcool polyvinylique. Ces corps sont doués de propriétés rédox cycliques à l'état solide avec formation d'eau oxygénée.

Les résines rédox ou résines réducto-oxydables ou résines échangeuses d'électrons paraissent appelées à un certain développement car on peut envisager leur utilisation, suivant les mêmes techniques que les résines échangeuses d'ions, pour produire des réactions rédox en vue de fabriquer de l'eau oxygénée ou de réaliser des oxydations à des températures peu élevées ([1]).

Parmi les résines déjà proposées, celles à structure anthraquinonique sont encore très rares ([2]) bien qu'elles semblent, à première vue, les plus intéressantes en raison de leur réducto-oxydabilité facile. Le polymère anthraquinonique le plus simple auquel nous avons pensé tout d'abord, fut la polyvinyl-2 anthraquinone ([3]); la substance obtenue ne possède pas, toutefois, une très bonne aptitude rédox.

Nous avons imaginé qu'il pourrait être commode d'obtenir des résines rédox en utilisant des macromolécules, déjà fournies par l'industrie, contenant dans leur motif des groupements susceptibles de réagir avec des dérivés anthraquinoniques convenables. Notre choix s'est porté sur des substrats, tels que le polyacétate de vinyle ou l'alcool polyvinylique, qui sont capables de donner des résines polyacétals avec un aldéhyde anthraquinonique facile à obtenir : la formyl-2 anthraquinone (I) ([4]).

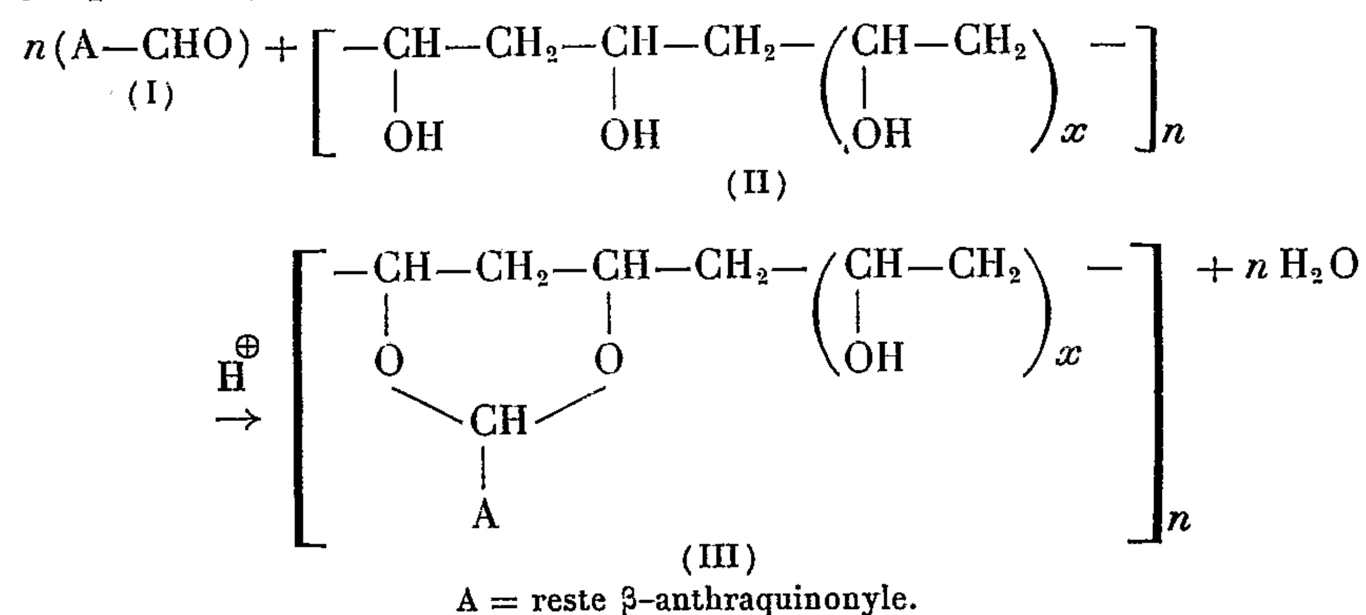
Nos essais ont porté d'abord sur l'utilisation du polyacétate de vinyle, matière première de l'alcool polyvinylique, livré par l'industrie (Rhodopas) en trois qualités correspondant à des degrés de polymérisation variés : bas degré (BB), moyen degré (M) et haut degré (HH). Ces corps, dissous dans le méthanol, contenant de l'acide sulfurique, réagissent par chauffage au reflux avec la formyl-2 anthraquinone, pour donner un polymère qui précipite du milieu. On admet que la réaction a lieu par transestérification du polyacétate de vinyle en acétate de méthyle et alcool polyvinylique, lequel fixe ensuite la formyl-2 anthraquinone pour donner une résine acétalisée.

Par variation des proportions de réactifs, formyl-2 anthraquinone et polyacétate de vinyle, on obtient des polymères qui ne correspondent pas toujours aux quantités stœchiométriques initiales mises en œuvre. Ainsi par exemple, à partir d'une mole de dérivé anthraquinonique et d'une quantité de polyacétate correspondant à deux motifs monomères acétate de vinyle, on obtient un composé contenant un seul groupement anthraquinonique pour quatre motifs acétate de vinyle. Avec des quantités

moindres d'aldéhyde, 1 mole pour 6 moles d'acétate, on isole un polymère dont la composition correspond sensiblement à la fixation d'un groupe anthraquinonique pour six motifs acétate de vinyle.

Les composés obtenus avec les diverses variétés de Rhodopas se présentent sous forme de poudres jaune clair, fondant vers 170-190°, solubles dans le chloroforme, le diméthylsulfoxyde et le diméthylformamide. Leurs propriétés rédox conviennent moins bien que celles des résines obtenues directement à partir de l'alcool polyvinylique dont il va être question ci-dessous, sans doute par suite de l'existence de fonctions acétates non transformées.

La faible solubilité dans les solvants organiques des alcools polyvinyliques (Rhodoviols) disponibles dans le commerce sous divers degrés de polymérisation : bas degré (BS-10), haut degré (HS-10) et très haut degré (60-10), avait été l'obstacle majeur pour réaliser la réaction avec la formyl-2 anthraquinone. Toutefois, un nouveau solvant très polaire, le diméthylsulfoxyde (DMS), nous a permis de travailler en phase homogène en raison de ses propriétés dissolvantes des alcools polyvinyliques (II) et de la formyl-2 anthraquinone (I) et d'obtenir les acétals cherchés. Toutefois, comme dans le cas précédent, il est difficile de savoir si la réaction a lieu entre le groupement aldéhyde et deux hydroxyles d'une même chaîne ou de deux chaînes voisines. Pour des raisons de commodité d'écriture on suppose que l'acétalisation se produit sur la même chaîne d'alcool polyvinylique d'après le schéma :



A = reste β-anthraquinonyle.

La réaction ne donne, là aussi, jamais le produit d'acétalisation complète (III, $x = 0$), quand on utilise les proportions molaires correspondantes, soit une mole de formyl-2 anthraquinone et une quantité d'alcool polyvinylique correspondant à deux motifs monomères d'alcool polyvinylique. Ainsi, par chauffage à 50-70° pendant 24 h d'une solution d'alcool polyvinylique et de formyl-2 anthraquinone dans le DMS, en présence d'un acide fort tel que l'acide sulfurique, et dans les proportions stœchiométriques indiquées ci-dessus, on a formation d'un polymère à fonctions acétal et hydroxyle correspondant à une mole de formyl-2 anthraquinone pour trois motifs alcool vinylique (III, $x = 1$) et l'on

retrouve toujours une certaine quantité de formyl-2 anthraquinone non transformée.

La combinaison de l'aldéhyde n'est totale que lorsqu'on utilise un excès d'alcool polyvinylique.

On a ainsi obtenu, avec les diverses qualités de Rhodoviol, et d'après la technique indiquée ci-dessus, les polymères correspondant aux quantités stoechiométriques mises en œuvre de formyl-2 anthraquinone/motif alcool vinylique suivantes : 1-3 (III, $x = 1$), 1-4 (III, $x = 2$), 1-5 (III, $x = 3$) et 1-10 (III, $x = 8$); dans ces dernières réactions, on ne retrouve pas de formyl-2 anthraquinone non combinée. Ces polymères sont des poudres beige clair se ramollissant entre 160 et 200°, solubles dans le DMS, sauf le premier, mais insolubles dans les autres solvants organiques.

L'hydrogénation catalytique (palladium sur alumine) de ces résines en leur forme anthrahydroquinonique, d'après le schéma : R-anthraquinone + $H_2 \rightarrow$ R-anthrahydroquinone (R représentant le substrat polymère), a pu être effectuée en utilisant la solubilité relative du sel de sodium de la forme réduite dans un mélange diméthylformamide-eau-soude. La réoxydation par l'air du sel de sodium de l'anthrahydroquinone soluble dans le milieu eau-diméthylformamide, fournit de l'eau oxygénée et la résine anthraquinonique initiale d'après le schéma : R-anthrahydroquinone + $O_2 \rightarrow$ R-anthraquinone + H_2O_2. On a pu ainsi vérifier que le nombre de groupements fonctionnels quinoniques correspondait assez bien à celui donné par les conditions de la synthèse et l'analyse élémentaire.

Les polymères obtenus peuvent être mis sous forme de rubans ou de sphérules par précipitation dans l'eau de leur solution dans le DMS et être utilisés pour préparer de l'eau oxygénée d'après le procédé cyclique suivant. On les réduit par percolation d'une solution aqueuse chlorhydrique de trichlorure de titane à 15 % ou d'hydrosulfite de sodium à 5 %. Après lavage à l'eau, pour éliminer le réducteur, la réoxydation de la résine à l'état solide est effectuée par un courant d'air ou d'oxygène, avec formation de H_2O_2 qu'on extrait par l'eau. La résine est alors prête pour un nouveau cycle rédox. Les rendements, évalués par rapport à une capacité rédox théorique correspondant à la formation de la structure réduite anthrahydroquinonique sont de l'ordre de 50 %.

On a ainsi la possibilité de préparer de l'eau oxygénée par un procédé cyclique à partir d'une résine fonctionnant d'une manière analogue à un échangeur d'ions.

(*) Séance du 27 mars 1961.

(1) G. Manecke, Ch. Bahr et Ch. Reich, *Angew. Chem.*, 71, 1959, p. 646.

(2) Des résines anthraquinoniques de condensation avec le formaldéhyde et les phénols ont déjà été signalées par G. Manecke et Ch. Bahr, *Z. Elektrochem.*, 62, 1958, p. 311.

(3) A. Étienne, G. Izoret et F. Moritz, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 708.

(4) F. Ullmann et K. L. Klingenberg, *Ber.*, 46, 1913, p. 715.

(*Conservatoire national des Arts et Métiers, Laboratoire de Chimie industrielle.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de l'hydrure de lithium-aluminium sur le nopinène et le camphène.* Note (*) de MM. **Robert Lalande** et **Yves Ducasse**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le nopinène et le camphène traités par l'hydrure de lithium-aluminium conduisent à des complexes qui par hydrolyse donnent respectivement le trans-pinane et l'endotriméthyl-2.2.3 norbornane. Par oxydation suivie d'hydrolyse de ces complexes, on obtient le trans myrtanol et l'endodiméthyl-2.2 méthylol-3 norbornane.

L'action de l'hydrure double de lithium-aluminium sur les composés éthyléniques étudiée, en particulier, par Ziegler conduit à des composés d'addition (1). Par hydrolyse ou par oxydation suivie d'hydrolyse de ces complexes, on obtient respectivement des carbures saturés ou des alcools. Cet auteur a notamment isolé le myrtanol et le camphanol après oxydation des dérivés aluminiques préparés à partir du nopinène et du camphène (2), (3); à notre connaissance, la structure de ces alcools n'a pas été établie.

Nous avons traité le carbure insaturé (nopinène ou camphène) (0,5 mole) par $LiAlH_4$ (0,125 mole) pendant 48 h à 150° en atmosphère anhydre d'azote exempt d'oxygène. Après réaction, la partie solide est séparée par filtration et le carbure n'ayant pas réagi est distillé. Le résidu visqueux dissous dans l'heptane est soit hydrolysé, soit oxydé puis hydrolysé.

Nopinène : $[\alpha]_D$ — 20°,8. — L'hydrolyse du complexe conduit avec un rendement de 20 % à un liquide incolore exempt de dérivé insaturé (spectre infrarouge, test au tétranitrométhane), possédant les caractéristiques suivantes : $É_{14}$ 51-52°; $[\alpha]_D$ — 16°,1; n_D^{20} 1,4607; d_4^{20} 0,8548; $C_{10}H_{18}$, calculé %, C 86,86; H 13,14; R. M. 44,38; trouvé %, C 87,49; H 13,03; R. M. 44,41.

Nous avons comparé l'indice et la densité à ceux signalés par divers auteurs pour les cis- et trans-pinane.

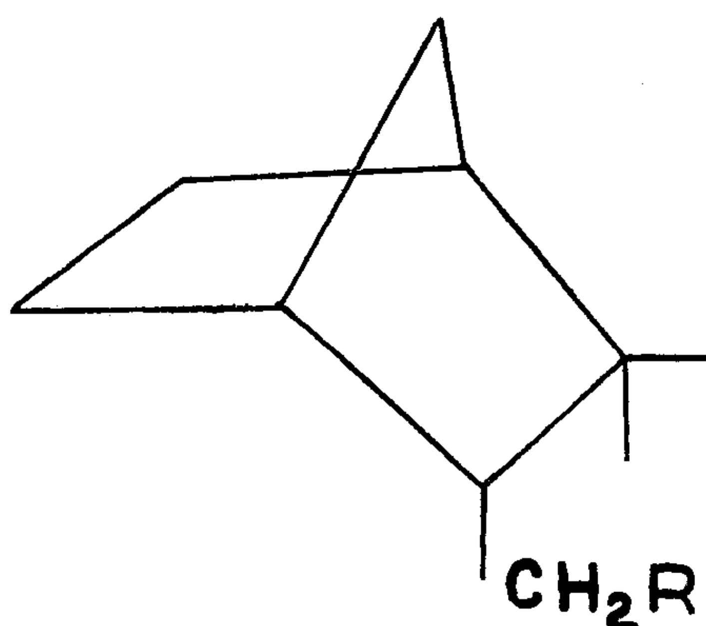
n_D^{20}.		d_4^{20}.		
cis.	trans.	cis.	trans.	Références.
1,4624	1,4619	0,857	0,856	(4)
1,4632	1,4618	0,8590	0,8558	(5)
1,46275	1,46075	0,85748	0,854	(6)

D'autre part, l'étude des spectres infrarouges de ce produit et du cis-pinane révèle quelques différences. On note la disparition des bandes à 8,90, 10,10, 11,60 et 13,25 μ existant dans le spectre du cis et l'apparition de bandes à 9,20 et 9,45 μ tandis que nombreuses bandes sont déplacées. Des résultats analogues ont été signalés à partir d'un pinane présumé trans obtenu comme résidu de l'autoxydation de pinane lui-même préparé par hydrogénation catalytique du β-pinène (7).

Ces différents résultats nous permettent de supposer que nous avons le trans-pinane exempt de cis. Il semble que cette méthode soit la plus simple pour obtenir le trans-pinane pur.

La structure de ce carbure est également confirmée par la nature de l'alcool isolé (Rdt 36 %) après oxydation puis hydrolyse du complexe. En effet, cet alcool a été identifié par le spectre infrarouge, le paranitrobenzoate F 90° et le phtalate acide F 110° au myrtanol trans ([8]).

Camphène : $[\alpha]_D$ — 83°,8 (0,2 g/cm^3, benzène). — On obtient après hydrolyse du complexe, un composé blanc $É_{15}$ 52°, F 53°, souillé de traces de camphène qui, après plusieurs cristallisations et sublimations, conduit au triméthyl-2.2.3 norbornane (R=H) (Rdt 20 %), F 62°, $[\alpha]_D$ + 6°,2 (0,10 g/ml, benzène). $C_{10}H_{18}$, calculé %, C 86,86; H 13,14; trouvé %, C 86,33; H 13,02. Ce carbure paraît correspondre à l'isomère endo signalé par plusieurs auteurs ([9]), ([10]).



L'alcool obtenu (R=OH) (Rdt 32 %), par la méthode déjà décrite, présente les caractéristiques suivantes : $É_{15}$ 115°; F 76°; $[\alpha]_D$ + 7°,15 (0,04 g/ml, benzène); $C_{10}H_{18}O$, calculé %, C 77,86; H 11,76; trouvé %, C 77,84; H 11,60; *p*-nitrobenzoate F 91°; phtalate acide F 144°. Ce composé est donc l'endo diméthyl-2.2 méthylol-3 norbornane.

En conclusion, l'action de $LiAlH_4$ sur le nopinène et le camphène paraît être stéréospécifique et doit être rapprochée, en ce qui concerne la formation des alcools, de l'action du diborane sur les terpènes récemment signalée ([11]).

(*) Séance du 20 mars 1961.

([1]) K. ZIEGLER, H. G. GELLERT, H. MARTIN, K. NAGEL et J. SCHNEIDER, *Ann.*, 589, 1954, p. 91.

([2]) K. ZIEGLER, *Experientia*, Suppl. II, 1955, p. 274; Brevet français n° 1.134.907.

([3]) K. ZIEGLER, F. KRUPP et K. ZOSEL, *Angew. Chem.*, 67, 1955, p. 425; *Ann.*, 629, 1960, p. 241.

([4]) A. LIPP, *Ber. der deutsch. Chem. Gesel.*, 56, 1923, p. 2098.

([5]) H. SCHMIDT, *Ber. der deutsch. Chem. Gesel.*, 80, 1947, p. 520.

([6]) G. CHIURDOGLU, J. DECOT et Mme VAN LANCKER-FRANCOTTE, *Bull. Soc. Chim. Belge*, 63, 1954, p. 70.

(7) G. S. Fisher, J. S. Stinson et L. A. Goldblatt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 3675.

(8) J. Allard, C. Vignalou et M. Lacombe, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 196.

(9) A. Lipp, *Ann.*, 382, p. 265.

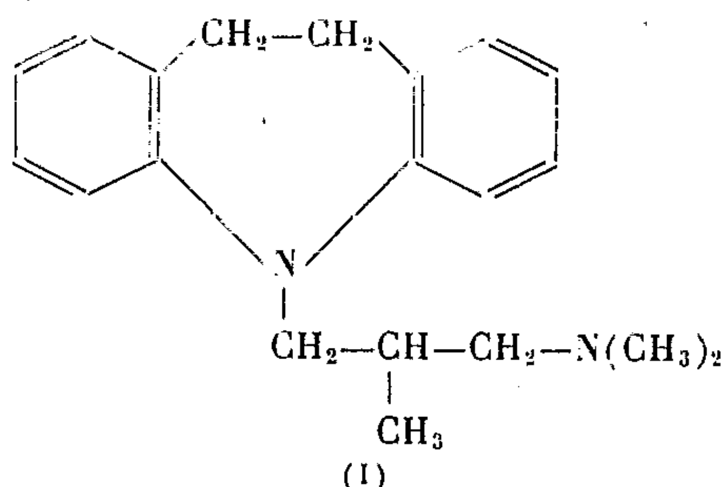
(10) A. W. H. Pryde et H. G. Rule, *J. Chem. Soc.*, 1940, p. 345.

(11) R. Dulou et Y. Chrétien-Bessière, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 416; *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 1362.

(*Institut du Pin, Chimie appliquée, Faculté des Sciences, Bordeaux.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation de la (diméthylamino-3′ méthyl-2′ propyl)-5 dihydro-10.11 dibenz-[b, f]-azépine racémique et de ses isomères optiques.* Note (*) de MM. **Robert-Michel Jacob** et **Mayer Messer**, présentée par M. Marcel Delépine.

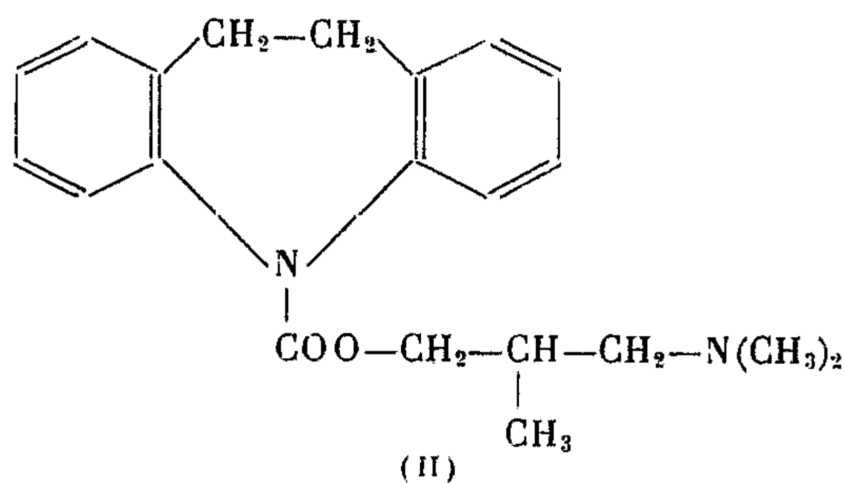
Dans la famille des (dialcoylaminoalcoyl)-5 dihydro-10.11 dibenz-[*b*, *f*]-azépines dont beaucoup de représentants ont déjà été décrits ([1]) et parmi lesquels certains sont doués d'une activité antidépressive vis-à-vis du système nerveux central ([2]), ([3]), nous avons préparé un composé nouveau, la (diméthylamino-3′ méthyl-2′ propyl)-5 dihydro-10.11 dibenz-[*b*, *f*]-azépine [formule (I)] :



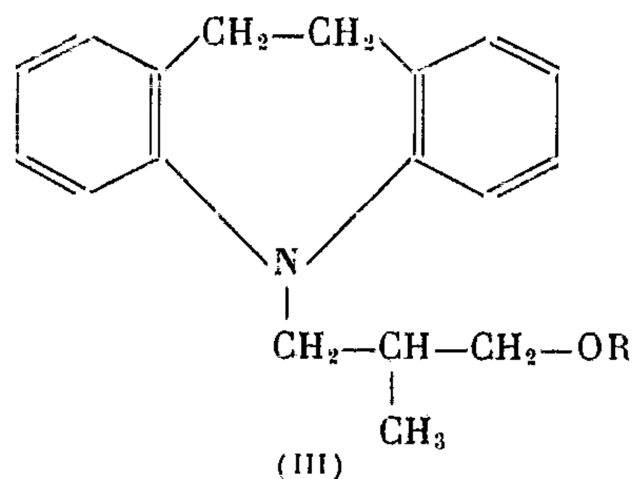
(I)

Ce composé peut exister sous forme de racémique et de deux isomères optiques que nous avons préparés tous les trois en vue de la comparaison de leurs propriétés pharmacodynamiques ([4]).

Le racémique a été obtenu par condensation du diméthylamino-3 méthyl-2 chloropropane sur la dihydro-10.11 dibenz-[*b*, *f*]-azépine-5 (appelée dans la suite, par abréviation, iminodibenzyle), dans le toluène à reflux en présence d'amidure de sodium. Une deuxième méthode de préparation consiste à décarboxyler vers 200° le (diméthylamino-3′ méthyl-2′ propoxycarbonyl)-5 iminodibenzyle [formule (II)], lui-même préparé par condensation du chlorure de l'acide iminodibenzyl-5 carboxylique ([5]) avec le diméthylamino-3 méthyl-2 propanol. Une troisième méthode de préparation consiste enfin à transformer l'(hydroxy-3′ méthyl-2′ propyl)-5 iminodibenzyle [formule (III), R = — H] en son ester méthane sulfonique [formule (III), R = — SO_2CH_3] et à faire réagir ce dernier avec la diméthylamine en solution benzénique en vase clos à 100°.



(II)



(III)

Le composé de formule (III) (R = — H) a été préparé par condensation du tétrahydropyranyloxy-3 méthyl-2 chloropropane sur l'iminodibenzyle dans le toluène à reflux en présence d'amidure de sodium, puis hydrolyse chlorhydrique du produit brut de cette réaction.

Les antipodes optiques de formule (I) ont été obtenus soit par résolution optique de la base (I) racémique [cristallisation des di-*p*-toluyl (*d*) tartrates acides dans l'acétone], soit par action de la diméthylamine sur les esters méthanesulfoniques des alcools optiquement actifs de formule (III) ($R = -SO_2CH_3$).

La résolution optique de l'alcool racémique (III) (R = — H) a été effectuée par cristallisation des sels de strychnine de son ester phtalique acide (obtenu par action de l'anhydride phtalique dans la pyridine à reflux) dans un mélange chloroforme-acétate d'éthyle et saponification ultérieure des esters phtaliques optiquement actifs libérés des deux sels séparés.

Dans le tableau suivant, nous indiquons les constantes des trois isomères répondant à la formule (I) qui ont été ainsi obtenus :

(Diméthylamino-3′ méthyl-2′ propyl)-5 iminodibenzyle.			Racémique (7 162 R.P.).	Dextrogyre (10 633 R.P.).	Lévogyre (10 645 R.P.).
Base.	F (cap.)		Vers 45°	Huile	Huile
	$[\alpha]_D^{23}$ ($c = 8$, $CHCl_3$)		-	+25°,5	−25°,3
Sels caractéristiques.	Maléate acide	F (Kofler)	142°	132°	132°
		% N (calculé : 6,82)	6,85	6,75	6,67
	Picrate : F (Kofler)		133-134°	143-145°	143-145°

(*) Séance du 27 mars 1961.

(1) W. SCHINDLER et F. HÄFLIGER, *Helv. Chim. Acta*, 37, 1954, p. 472.

(2) P. KIELHOLZ et R. BATTEGAY, *Schweiz. Med. Wschr.*, 88, 1958, p. 763.

(3) R. DOMENJOZ et W. THÉOBALD, *Arch. Int. Pharmacodyn.*, 120, 1959, p. 450.

(4) L. JULOU et coll. (sous presse).

(5) C. MOREL et F. HÄFLIGER, U. S. P. 2.762.796 du 11 septembre 1956; *Chem. Abstr.*, 51, 1957, p. 4447.

(*Laboratoires de Recherches,*
9, *Quai Jules Guesdes, Vitry-sur-Seine, Seine.*)

RADIOACTIVITÉ ATMOSPHÉRIQUE. — *La teneur de l'air en petits et gros ions radioactifs.* Note (*) de MM. **Jean Bricard**, **Jacques Pradel** et **André Renoux**, présentée par M. Francis Perrin.

En appliquant aux atomes RaA provenant de la désintégration du radon atmosphérique les relations valables pour les petits ions ordinaires, on évalue la durée de fixation de ces atomes sur les autres particules en suspension dans l'air, et l'on établit une relation entre atomes libres et atomes fixés qu'on vérifie expérimentalement.

1. Nous assimilons les atomes de RaA provenant de la désintégration du radon, supposé à l'état libre [1], aux petits ions positifs atmosphériques (charge unitaire, même mobilité et même coefficient de diffusion) et nous négligeons la combinaison de ces ions radioactifs avec les ions négatifs de l'air [2], [3].

Désignons par n et n_A les concentrations de l'air en petits ions normaux et en petits ions radioactifs, N_0 et N' étant les concentrations des noyaux de condensation neutres et des gros ions négatifs; soit q_A le nombre d'atomes de RaA apparaissant par centimètre cube d'air et par seconde par suite de la désintégration du radon. On peut écrire la relation

$$\frac{dn_A}{dt} = q_A - n_A(\beta_0 N_0 + \beta' N' + M + \lambda_A). \tag{1}$$

β_0 et β' sont les coefficients de fixation des petits ions radioactifs sur les noyaux neutres et sur les gros ions. Nous admettrons qu'ils sont identiques à ceux des petits ions normaux sur les mêmes particules. Posons

$$\beta = N_0\beta_0 + N'\beta' + M. \tag{2}$$

M représente l'effet des particules de dimensions supérieures et des poussières. On peut l'évaluer à 30 % en moyenne [4] de la somme $N_0\beta_0 + N'\beta'$; les valeurs expérimentales de β sont comprises [3], [5] entre 3.10^{-3} s^{-1} (atmosphères très pures) et 18.10^{-2} s^{-1} (atmosphères très polluées). $\lambda_A = 3{,}8.10^{-3}$ s^{-1} est la constante radioactive du RaA. Dans les atmosphères très polluées ($\beta = 18.10^{-2}$ s^{-1}), on négligera λ_A devant β, ce qui revient à dire que la désintégration du RaA n'a pas eu le temps d'intervenir sensiblement avant sa fixation sur les autres particules, et que pratiquement les petits ions radioactifs provenant du radon sont exclusivement constitués par RaA. Sinon, il faut en tenir compte, en appliquant les relations classiques de désintégration en fonction du temps.

Lorsque l'équilibre est atteint ($dn_A/dt = 0$), la concentration limite correspondante a pour valeur d'après (1) et (2) :

$$n_A = \frac{q_A}{\beta + \lambda_A}. \tag{3}$$

La quantité $1/\beta$ représente l'intervalle de temps moyen θ qui sépare l'apparition d'un atome radioactif en provenance du radon, qu'il soit ou non désintégré, et sa fixation sur une particule. Dans le cas présent, nous admettrons que θ est compris entre 20 et 50 s [2], [3], [5].

La totalité des produits de désintégration du radon se trouve, soit à l'état libre, sous forme de petits ions constitués principalement par Ra A et éventuellement par Ra B et Ra C en petites quantités, soit sous forme de noyaux de condensation radioactifs électriquement neutres (provenant de gros ions initialement négatifs) ou de gros ions radioactifs positifs (provenant de noyaux de condensation initialement neutres), soit fixée sur des poussières. Soit N_A la concentration en atomes de Ra A correspondant à ces trois catégories de particules. Étant donné la faible valeur de la constante radioactive λ_A, on peut admettre que l'équilibre est sensiblement atteint dans l'air entre le radon et le Ra A qui résulte de sa désintégration. On écrira, N_{Rn} représentant la concentration de l'air en radon :

$$q_A = \lambda_n N_{Rn} = \lambda_A (n_A + N_A). \tag{4}$$

Il résulte de (3) et (4) que

$$\frac{n_A}{N_A} = \frac{\lambda_A}{\beta}. \tag{5}$$

Les relations (4) et (5), qui sont également valables pour les atomes de recul provenant de la désintégration α des descendants du radon fixés sur les gros ions et poussières, montrent que les concentrations de ces atomes à l'état libre peuvent être négligées par rapport à celles de ceux qui sont fixés.

2. Pour vérifier ces considérations, nous avons effectué la capture des petits et gros ions radioactifs avec des tubes de Zélény [6], [9], les électrodes axiales étant constituées par des fils métalliques fins portés à tension négative et étudiés par comptage α; la durée de passage de l'air à travers les divers tubes est négligeable par rapport à la durée de vie du radon et de ses descendants.

Les prélèvements sont effectués à Fontenay-aux-Roses, à 15 m au-dessus du sol. En opérant avec des fils chargés positivement, nous avons constaté qu'il n'existe ni gros ni petits ions radioactifs négatifs en quantité appréciable [6].

Nous utilisons deux tubes A et B en série, fixant, le premier les ions de mobilité supérieure à 0,2 cm/s/V/cm, le second les ions de mobilité supérieure à 10^{-3} cm/s/V/cm. Après que l'air a traversé ces deux tubes, le reste des particules, fixé soit par précipitation électrostatique [7], soit avec un papier contre arsines [8], est également étudié par comptage α.

Les courbes de décroissance de l'activité des prélèvements de 10 mn en fonction du temps vérifient à 15 % près pour les petits ions, 12 % pour les gros et 9 % pour les autres particules, la constitution initiale Ra A pour les premiers et Ra A, Ra B, Ra C à l'état d'équilibre radioactif pour

les autres. Malgré cette imprécision, due à la faiblesse des quantités captées, ces résultats indiquent une différence indiscutable entre les deux catégories de particules.

Il résulte de nos comptages effectués pendant une période de 6 mois durant l'hiver 1959-1960, que la teneur moyenne de l'air en petits ions radioactifs est de $1,5.10^{-4}$ atome de RaA par centimètre cube.

En ce qui concerne les autres particules, les comptages indiquent pendant la même période que l'activité, ainsi que les concentrations des atomes fixés sur les gros ions représentent en moyenne 31 % de celles correspondant aux noyaux neutres et poussières. Mais les mesures de décroissance en fonction du temps ne sont pas assez précises pour qu'on puisse en déduire que l'équilibre radioactif entre le RaA et ses descendants est rigoureusement atteint dans l'air sur ces particules, et il est vraisemblable qu'une partie des atomes RaB et RaC correspondant à l'équilibre est généralement absente.

D'après les résultats des mesures directes ([9]), ([10]) de la teneur de l'air en radon, celle-ci est de l'ordre de 10^{-16} à 2.10^{-16} C/ml. D'après (4), la teneur totale de l'air en RaA est comprise entre 10^{-3} et 2.10^{-3} atome/cm^3; il résulte de nos mesures que N_A est comprise entre $8,5.10^{-4}$ et $1,8.10^{-3}$ atome/cm^3, ce qui donne d'après (5) une valeur de θ comprise entre 20 et 50 s, en bon accord avec les résultats correspondant aux petits ions ordinaires.

On se propose de compléter ces résultats par une mesure simultanée de la teneur de l'air en radon.

(*) Séance du 20 mars 1961.

([1]) J. PRADEL, *Bulletin d'information Scientifique et Technique du C. E. A.*, n° 43, septembre 1960, p. 44.

([2]) K. PZIBRAM, *Handb. Phys.*, 22, 1re partie, 1933, p. 343.

([3]) O. THELLIER, *Ann. Inst. Phys. Globe de Paris*, 19, 1941, p. 107.

([4]) J. BRICARD, *J. Geophys. Res.*, 54, 1949, p. 39.

([5]) H. ISRAEL, *Armospheruscge Elecktrizität*, Leipzig, 1957.

([6]) M. KAWANO, *J. Met. Soc. Japan*, 2e série, 1957 p. 33; R. SIKSNA, *Arkiv for Geophys.*, 1, 1950, p. 123.

([7]) M. H. W. WILKENING, *Rev. Sc. Inst.*, 23, 1952, p. 13; R. CHALLANDE, *Thèse*, Paris, 1956.

([8]) J. LABEYRIE, *Thèse*, Paris, 1954.

([9]) R. MUHLEISEN, *Hand. d. Phys.*, 48, 1957, p. 541.

([10]) J. SERVANT, Rapport intérieur C. E. A., Mesures à publier.

(*Centre d'Études nucléaires de Fontenay-aux-Roses et Faculté des Sciences de Paris.*)

MYCOLOGIE. — *Intérêt systématique de la recherche de l'uréase chez les levures et organismes levuriformes.* Note (*) de Mlle **Fernande Abadie**, présentée par M. Roger Heim.

Après la recherche d'uréase dans 126 espèces (240 souches), l'auteur constate son absence chez les levures typiques bourgeonnantes et sporogènes, et sa présence dans les levures roses, dans des organismes levuriformes asporogènes mais aussi dans le genre *Schizosaccharomyces*.

Jusqu'ici la présence d'ascospores a seule permis la distinction entre levures dites « vraies » et levures dites « fausses », distinction fragile lorsqu'on sait combien est parfois difficile l'obtention de la sporulation. Bien des levures fausses sont considérées maintenant comme des formes imparfaites de *Saccharomyces* ou de *Pichia* par exemple, tandis que d'autres n'ont aucun correspondant dans les levures sporogènes.

L'urée a été, longtemps, un des composés azotés utilisés pour les auxanogrammes des levures. Son emploi a cependant été abandonné car, comme l'a montré Wickerham ([1]), toutes les levures et organismes levuriformes sont capables d'assimiler l'urée si le milieu est convenablement équilibré, si les vitamines du groupe B sont ajoutées en quantité suffisante et si l'urée est à un taux assez faible pour qu'il n'y ait pas toxicité.

Cependant l'emploi, par de rares auteurs, de tests classiques de détection de l'uréase révèle qu'une minorité de levures réagit positivement. Avant d'essayer de découvrir les raisons de cette apparente contradiction, nous avons voulu rechercher l'uréase par ces tests dans les 240 souches dont nous disposons actuellement.

Technique. — Nous avons utilisé, comme Desbordes ([2]), la variation de pH d'une solution d'urée en présence d'un indicateur coloré, le rouge de phénol.

Le milieu, réparti dans des tubes à essais, contient donc : urée, 2 %; rouge de phénol, 0,02 %.

Le rouge de phénol a une zone de virage, du jaune au rouge pourpre, qui va de pH 6,4 à 8,0.

Les tubes sont ensemencés massivement à partir de cultures jeunes (48 h en général) sur milieu au touraillon gélosé. Ils sont mis à incuber à l'étuve à 25° C et examinés après 3, 24 et 48 h. Au cours des expériences des prélèvements sont effectués en vue de mesures potentiométriques.

Les résultats positifs sont reportés dans le tableau ci-contre :

Par contre tous les représentants des genres suivants ont donné des résultats négatifs : *Saccharomyces* (12-37) ([3]), *Fabospora* (5-6), *Debaryomyces* (9-10), *Pichia* (12-18), *Petasospora* (5-8), *Hansenula* (16), *Hanseniaspora* (2), *Schwanniomyces* (5-6), *Saccharomycodes* (1), *Nadsonia* (2), *Kluyveromyces* (2), *Pachysolen* (1-4), *Torulopsis* (4-10), *Klœckera* (1-6),

Candida (à l'exclusion de *C. humicola* et *curvata*, 20-55), *Geotrichum* (1).

Discussion. — Il est intéressant de noter que certains de nos résultats coïncident avec les conclusions de Seeliger [4] : présence d'uréase dans le genre *Cryptococcus*, dans les levures roses du genre *Rhodotorula*, tests négatifs, par contre, avec les levures sporogènes des genres *Saccharomyces*, *Hansenula*, *Debaryomyces*, *Schwanniomyces*, *Pichia*, auxquelles nous pouvons ajouter : *Fabospora*, *Pachysolen*, *Kluyveromyces*, *Petasospora*, etc.

Mais nous ne suivrons pas cet auteur lorsqu'il écrit : « So far all urease-positive cultures tested belong to non-fermenting genera », car nous avons trouvé une nette réaction positive avec diverses levures capables de fermentation et notamment avec les trois espèces du genre *Schizosaccharomyces*.

Levures et organismes levuriformes hydrolysant l'urée.

Genres.	Espèces.	Nombre de souches essayées.	Coloration après 3 h.	pH après 24 h.	pH après 48 h.
Schizosaccharomyces	*pombe*	1	Rouge pourpre	8,9	9
	octosporus	1	Orange	8	8,4
	versatilis	1	Rouge orangé	7,6	8,7
Endomycopsis	*capsularis*	1	Rouge pourpre	9	9
Cryptococcus	*albidus*	2	Rouge orangé	8,3	8,8
	diffluens	1	Rouge	8,3	8,9
Candida	*humicola*	14	Rouge pourpre	8,5-9	8,7-9
	curvata	1	Rouge	8,1	8,2
Trichosporon	*cutaneum*	1	Rouge pourpre	8,8	8,9
	pullulans	1	Rouge	8,6	9
	sp.	1	Rouge pourpre	8,9	8,9
Sporotrichum	*sanguineum*	1	Rouge	8,9	8,9
Pullularia	*pullulans*	1	Rouge pourpre	8,9	8,9
Protocoronospora	cf. *nigricans*	2	» »	9	9
Rhodotorula	*glutinis*	1	» »	9	9
	» var. *rubescens*	1	» »	9	9
	mucilaginosa	1	» »	8,6	8,9
	sp.	1	» »	9,1	9,1

Il faut peut-être souligner que le test uréase est, avant tout, positif pour des organismes plus ou moins levuriformes d'aspect, mais, de fait, très éloignés des levures vraies : certains s'en séparent par leurs pigments caroténoïdes (*Rhodotorula*) ou leurs ballistospores (*Sporobolomyces*); d'autres s'apparentent aux moisissures (*Protocoronospora*, *Pullularia*, *Sporotrichum*, ou même *Trichosporon*, *Candida curvata* et *humicola*).

A l'opposé, les levures typiques, c'est-à-dire ascosporogènes et bourgeonnantes sont généralement négatives, ainsi que les représentants des genres *Torulopsis* et *Candida* considérés comme des formes imparfaites des précédentes. Cependant, parmi les souches à la fois ascosporogènes et à pouvoir fermentaire, il faut insister sur le cas du genre *Schizosaccharomyces* si

particulier par sa multiplication végétative par « fission » avec formation de cloisons vraies et par l'absence de blastospores. C'est en effet le seul genre de levures vraies dont toutes les espèces se soient révélées uréase-positives.

(*) Séance du 27 mars 1961.

(1) L. J. Wickerham, *J. Bact.*, U. S. A., 51, 1946, p. 567 et 52, 1946, p. 293-301.

(2) J. Desbordes, E. Fournier et D. Alix, *Ann. Inst. Pasteur*, 90 (5), 1956, p. 665-667.

(3) Chaque nom de genre est suivi, entre parenthèses, du nombre d'espèces essayées, puis, s'il est différent, du nombre de souches éprouvées.

(4) H. P. S. Seeliger, *J. Bact.*, U. S. A., 72 (3), 1956, p. 127-131.

(*Laboratoire de Mycologie et Microbiologie, Faculté des Sciences, Lyon.*)

EMBRYOGÉNIE VÉGÉTALE. — *Cypéracées. Développement de l'embryon chez le* Cyperus vegetus *Willd.* Note (*) de M. **Jean-Louis Guignard**, présentée par M. René Souèges.

L'embryon du *Cyperus vegetus* Willd., se développe conformément au type du *Luzula Forsteri*. Cette première étude, chez une Cypéracée, des lois embryogéniques confirme la parenté des Cypérales et des Joncales, tandis qu'elle en exclut les Graminales.

Il y a grand intérêt à mieux connaître l'embryogénie des Monocotylédones, attendu que, dans cette classe, à première vue relativement homogène, déjà trois modes principaux de développement de l'embryon ont été décrits. Le type du *Sagittaria sagittæfolia*, trouvé chez les Fluviales, se superpose, dans la seconde période, à celui du *Muscari comosum* dont font partie les Liliacées, les Amarallydacées, les Commélinacées, et, avec des caractères très particuliers, les Graminées. Par contre le type du *Luzula Forsteri* rencontré chez les Joncacées et les Typhacées diffère profondément des précédents, en particulier par l'apparition très précoce du dermatogène dès le stade des quadrants.

Il était particulièrement souhaitable de déterminer les lois embryogéniques des Cypéracées, famille classiquement comparée aux Graminées, souvent rapprochée des Joncacées, mais généralement rangée dans un ordre distinct.

L'embryologie des Cypéracées, ébauchée en 1861, par W. Hofmeister a fait l'objet d'un travail de Margarete Schneider ([2]), en 1932; cet auteur s'est attaché à la description des formes postembryonnaires.

Il nous a été donné de pouvoir suivre le mode de formation de l'embryon sur le *Cyperus vegetus* Willd., dont les échantillons ont été récoltés au Jardin des plantes de Paris.

A partir du proembryon bicellulaire (*fig.* 2) issu de la cellule-œuf (*fig.* 1) se forme une tétrade en A_2 (*fig.* 3). Tandis que la cellule inférieure *ci*, se divise en deux cellules *n* et *n'*, amorce du suspenseur (*fig.* 4 et 5), la cellule intermédiaire *m*, se cloisonne peu après (*fig.* 5) ou conjointement (*fig.* 6) en deux cellules, et les deux éléments supérieurs juxtaposés de la tétrade se séparent par des cloisons méridiennes pour donner quatre quadrants circumaxiaux (*fig.* 5 et 6); ces derniers se cloisonnent tangentiellement et séparent d'emblée les quatre cellules du dermatogène (*fig.* 7 et 8). Ainsi il ne se forme pas d'octants; néanmoins, après apparition des premières parois radiales dans les quatre cellules du dermatogène et différenciation des premières cloisons transversales dans les quatre cellules intérieures (*fig.* 9, 10 et 11), l'étage *q*, se montre divisé en deux nouveaux étages *l* et *l'* (*fig.* 12 et 13 puis 14). *l* engendre la partie supérieure du cotylédon; *l'* se divise en deux assises nettes (*fig.* 15) : l'assise supérieure donne naissance

à la partie basale du cotylédon, l'inférieure à l'hypocotyle et au cône végétatif (*fig.* 16 à 21); ce dernier croît alors rapidement modifiant profondément la symétrie du proembryon dont le suspenseur, long à ce moment d'environ six cellules, apparaît s'insérer latéralement. En même temps le cône végétatif se trouve graduellement recouvert par les lèvres de la coléoptile ([3]) (*fig.* 22 à 26).

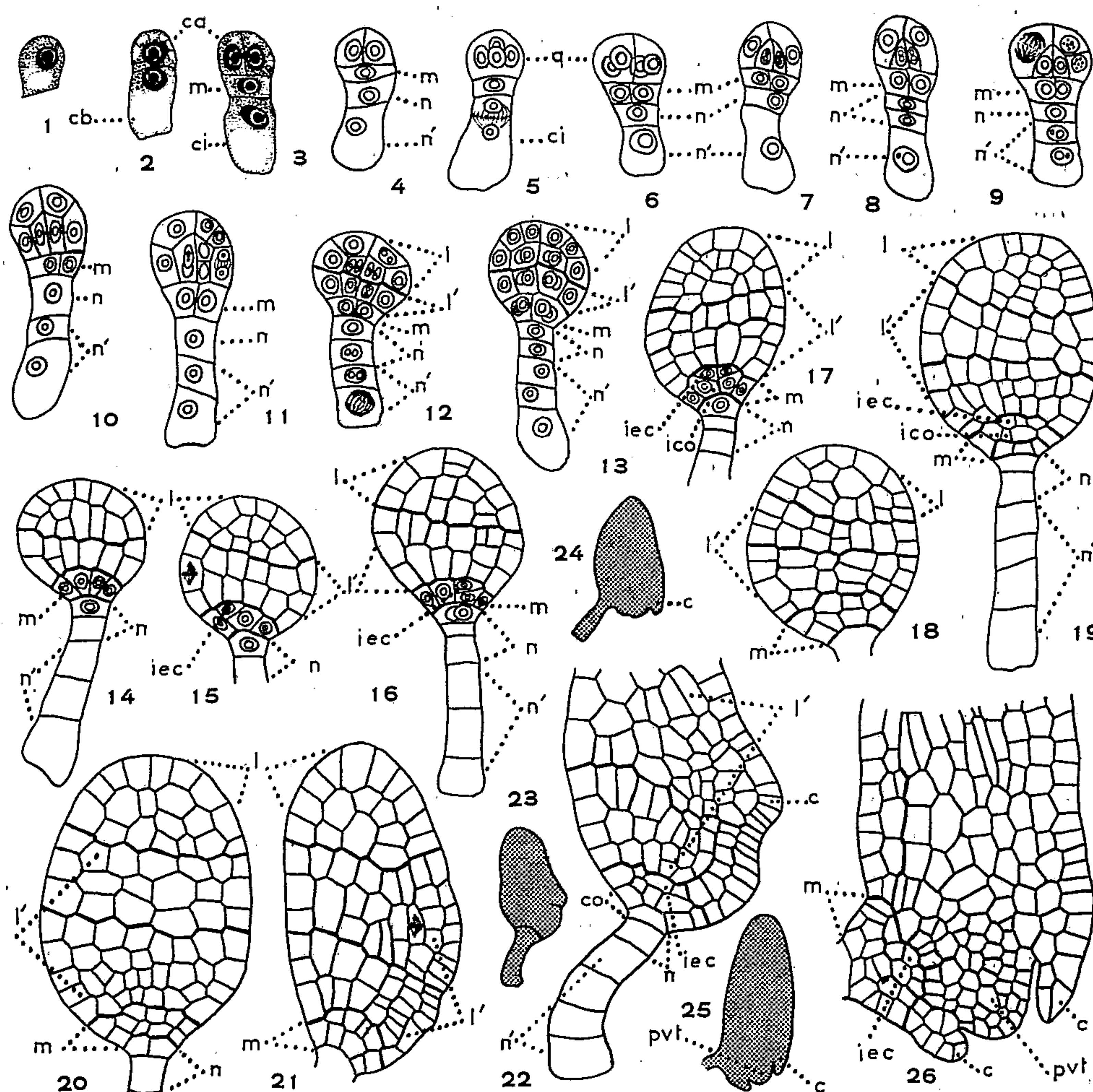


Fig. 1 à 26. — *Cyperus vegetus* Willd.

Les principaux stades du développement de l'embryon. *ca* et *cb*, cellule apicale et cellule basale du proembryon bicellulaire; *q*, quadrants; *m* et *ci*, cellule intermédiaire et cellule inférieure de la tétrade; *l* et *l'*, octants supérieurs et octants inférieurs; *n* et *n'*, cellule-fille supérieure et cellule-fille inférieure de *ci*; *iec*, initiales de l'écorce de la racine; *ico*, initiales de la coiffe; *pvt*, cône végétatif de la tige; *co*, coiffe; *c*, coléoptile. (G × 280; 69 pour 23, 24, 25.)

L'étage *m*, longtemps bicellulaire (*fig.* 6 à 12) donne quatre cellules circumaxiales (*fig.* 13) qui, se divisant tangentiellement, délimitent bientôt un cercle de cellules externes entourant quatre cellules médianes (*fig.* 14); ces dernières se segmentent transversalement (*fig.* 16 et 17) pour engendrer deux assises superposées : le groupe des quatre cellules supérieures repré-

sente les initiales de l'écorce; le groupe des quatre cellules inférieures constitue les initiales de la coiffe (*fig.* 17). L'étage *n*, généralement limité à 2-3 cellules superposées n'intervient que pour donner la partie culminante de la coiffe (*fig.* 19, 20 et 22).

Les lois embryogéniques qui président au développement du *Cyperus vegetus* Willd. sont, ainsi, semblables à celles qu'à définies R. Souèges, en 1923, pour le *Luzula Forsteri* (4), et qu'il a retrouvée ensuite pour le *Juncus effusus* (5) et le *Sparganium simplex* (6).

Notre étude tendrait à confirmer les vues de Ph. Van Tieghem (7) qui plaçait les Typhacées dans l'alliance des Cypérales; de même elle apporte le meilleur argument aux nombreux auteurs [L. Emberger (8), J. Hutchinson (9), etc.] qui considèrent que « Juncales et Cypérales sont deux ordres qui peuvent être difficilement dissociés et rattachés à d'autres ». Au port, à la division simultanée des grains de pollen, à l'identité de certains caractères anatomiques, etc., s'ajoute la similitude du développement de l'embryon.

Par contre, et cela conformément aux idées le plus généralement admises, les Graminées ne devraient pas être rapprochées des Cypéracées dont les lois embryogéniques sont différentes.

(*) Séance du 27 mars 1961.

(1) *Neue Beitraege zur Kenntnis der Embryobildung der Phanerogamen*, 1861, p. 629-670.

(2) *Beihefte zum botanischen Centrablatt*, 49, 1932, p. 649-674.

(3) Le mot « coléoptile » est pris dans son sens premier : c'est la partie engainante du cotylédon (Mirbel, van Tieghem).

(4) *Comptes rendus*, 177, 1923, p. 705.

(5) *Bull. Soc. bot. Fr.*, 80, 1933, p. 51-69.

(6) *Comptes rendus*, 179, 1924, p. 198.

(7) *Éléments de Botanique*, Paris, 1918, p. 276-277.

(8) *Traité de Botanique*, Paris, 1960, p. 1092-1093.

(9) *The families of flowering plants*, Oxford, 1959, p. 517.

(10) R. Souèges, *Comptes rendus*, 178, 1924, p. 860.

(*Laboratoire de Botanique générale, Faculté de Pharmacie, Paris.*)

EMBRYOLOGIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Solanacées. Développement de l'embryon chez le* Datura Tatula *L.* Note (*) de M. **Pierre Crété**, présentée par M. René Souèges.

L'existence éventuelle d'une tétrade en A_2 ne peut pas être exclue mais, nous n'avons observé que des tétrades de la catégorie C_2. De plus, les formes proembryonnaires prennent peu de cloisons obliques aux premières générations. Ces particularités séparent le *Datura Tatula* L. du *Datura Stramonium* L.

R. Souèges s'est intéressé tout particulièrement à l'embryogénie du *Datura Stramonium* L. ([1]). Il nous apprend que les *Datura* appartiennent à un type irrégulier dont les formes embryonnaires ne présentent dans leur mode de construction aucune fixité et leur différenciation, tant intérieure qu'extérieure, est à peu près nulle. Cependant de rares exemples sont parfois assez régulièrement construits et permettent de déterminer l'origine des parties fondamentales du corps aux dépens de tel ou tel de leurs blastomères.

Comme depuis 1922, ces faits n'ont jamais été confirmés sur d'autres espèces de Solanacées, R. Souèges nous a conseillé de reprendre l'étude détaillée d'une autre espèce de *Datura*, le *Datura Tatula*, et, en nous communiquant les coupes qui avaient servi à ses observations sur le *Datura Stramonium*, il nous a permis de faire des comparaisons très complètes entre les deux espèces.

Nous n'avons observé, chez le *Datura Tatula*, que des tétrades de la catégorie C_2 (*fig.* 2). La cellule *cc* et la cellule *cd* peuvent se cloisonner toutes deux verticalement (*fig.* 5). Les formes embryonnaires figurées en 10, 12, 14 et peut-être 25 se rattacheraient à ce type et feraient ainsi partie du 3e groupe de la classification périodique. Dans d'autres cas, le cloisonnement pourrait être vertical en *cc*, transversal en *cd*.

C'est de telles formes, à la troisième génération, que dériveraient les embryons figurés en 13, 20 et peut-être 25; ils se rangeraient dans le 4e groupe de la classification embryogénique. C'est au 7e groupe que correspondent les proembryons figurés en 6, 7, et 8 avec leurs premières parois, transversale en *cc*, verticale en *cd*. Il s'y rattacherait les formes figurées en 17, 21, 22, 23, 24 et peut-être 18 et 19. Enfin le cloisonnement transversal de *cc* et de *cd*, caractéristique du 8e groupe, est observé en 9. En dériveraient les formes représentées en 11, 15 et 16. L'examen des figures 26 et 27, correspondant à des embryons déjà âgés, ne permet pas d'imaginer quelles pouvaient être les directions des premières parois dans les deux cellules supérieures de la tétrade.

Les formes embryonnaires se rattachent en tout cas au mégarchétype V que caractérise la formule $cb = co + s$. De plus, *cc* fournit toujours la

partie cotylée *s. lato* et *cd* la partie hypocotylée avec, en plus, les initiales de l'écorce de la racine. Le primordium de la coiffe est formé, soit à partir de la cellule *m* (*fig.* 5 et 7), soit à partir de la cellule *d*, fille supérieure de *m*.

Nous n'avons jamais observé de tétrades de la catégorie A_2, alors qu'il en existe, en petit nombre, chez le *Datura Tatula*. Cependant certaines

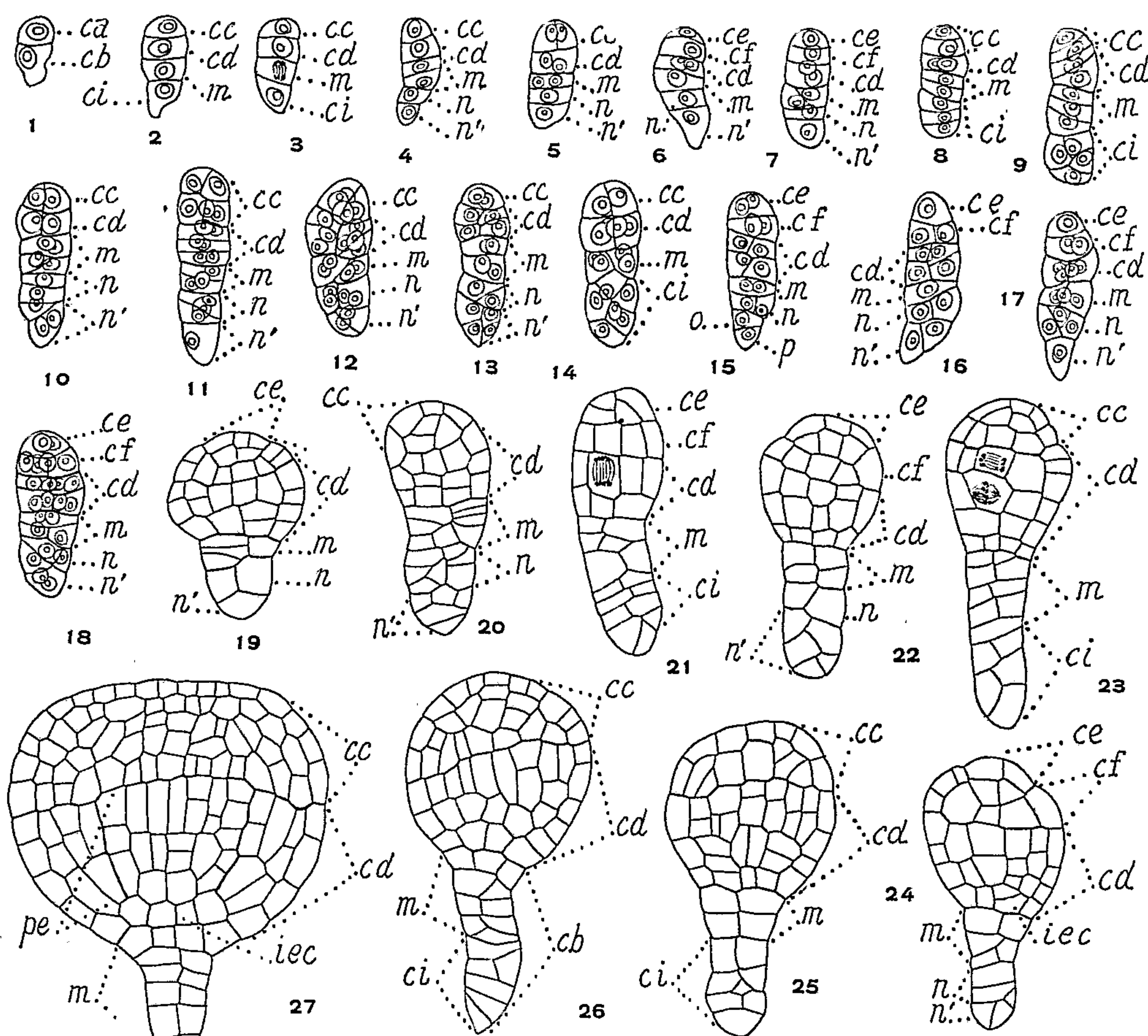


Fig. 1 à 27. — Développement de l'embryon chez le *Datura Tatula* L. : *ca*, cellule apicale et *cb*, cellule basale du proembryon bicellulaire. *cc* et *cd*, cellules-filles de *ca*; *m*, cellule intermédiaire et *ci*, cellule inférieure de la tétrade; *ce* et *cf*, cellules-filles de *cc*; *n* et *n'*, cellules-filles de *ci*; *o* et *p*, cellules-filles de *n'*; *iec*, initiales de l'écorce au sommet radiculaire; *pe*, périblème. (G × 370.)

formes plus âgées pourraient aussi bien procéder de tétrades en A_2 (*fig.* 12, 19 par exemple).

En définitive, le développement de l'embryon chez le *Datura Tatula* est tout à fait comparable à celui de certains *Solanum* (2), (3), des *Nicandar* (4) et des *Physalis* (5). Les divers formes proembryonnaires peuvent se rattacher hypothétiquement à divers groupes dans la première période de la classification embryogénique, mais toujours au même mégarchétype V. Elles

sont très semblables aux formes les plus régulières que R. Souèges à observées chez le *Datura Stramonium*; il est par contre peu de formes présentant des cloisonnements obliques, au moins aux quatre premières générations, et le *Datura Tatula* est, à ce point de vue, beaucoup plus régulier que le *Datura Stramonium*.

(*) Séance du 27 mars 1961.

(1) *Bull. Soc. bot. Fr.*, 69, 1922, p. 352.

(2) R. Souèges, *Embryogénie et Classification*, 3e fascicule : *Essai d'un système embryogénique*. Partie spéciale : *Première période du système*, Paris, 1922, p. 80.

(3) R. Souèges, *Bull. Soc. bot. Fr.*, 69, 1922, p. 577.

(4) P. Crété, *Phytomorphology*, 9, 1959, p. 163-167.

(5) P. Crété, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 552.

(Laboratoire de Botanique générale de la Faculté de Pharmacie de Paris.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Modification de la répartition des oxydases terminales liée à la transformation tumorale induite par l'*Agrobacterium tumefaciens *dans les tissus végétaux.* Note (*) de M. **Claude Lance**, présentée par M. Raoul Combes.

Les tissus de crown-gall sont caractérisés par une activité cytochrome oxydasique toujours très inférieure à celle des tissus normaux correspondants.

Nous avons montré précédemment (1) que l'activité cytochrome oxydasique des tissus de crown-gall de Scorsonère cultivés *in vitro* est notablement inférieure à celle des tissus normaux correspondants. Pour déterminer si cette modification est caractéristique de la transformation tumorale, nous avons entrepris une étude similaire sur le Topinambour, en utilisant pour les deux types de tissus une plus grande variété de conditions.

Nous avons étudié le comportement du tissu normal à l'état quiescent : tubercule en repos hivernal (tubercule) et explantats primaires ensemencés depuis 20 jours sur milieu sans auxine (AIA : 0) — et en voie de croissance : explantats primaires (AIA : 5.10^{-7}) et souche bien établie (souche N) cultivés sur milieu additionné d'acide indole-acétique. Dans le cas du tissu tumoral, nous nous sommes adressé à des tumeurs primaires (tumeur I) non stériles, obtenues *in vitro* par inoculation d'*A. tumefaciens* à des fragments de tubercule, et à une souche de tissus de crown-gall ayant subi de nombreux repiquages (souche CG). Ce dispositif expérimental permet de mesurer les modifications apparues au cours de l'isolement d'une souche et de dissocier les altérations éventuellement liées à la croissance de celles qui caractérisent la transformation tumorale.

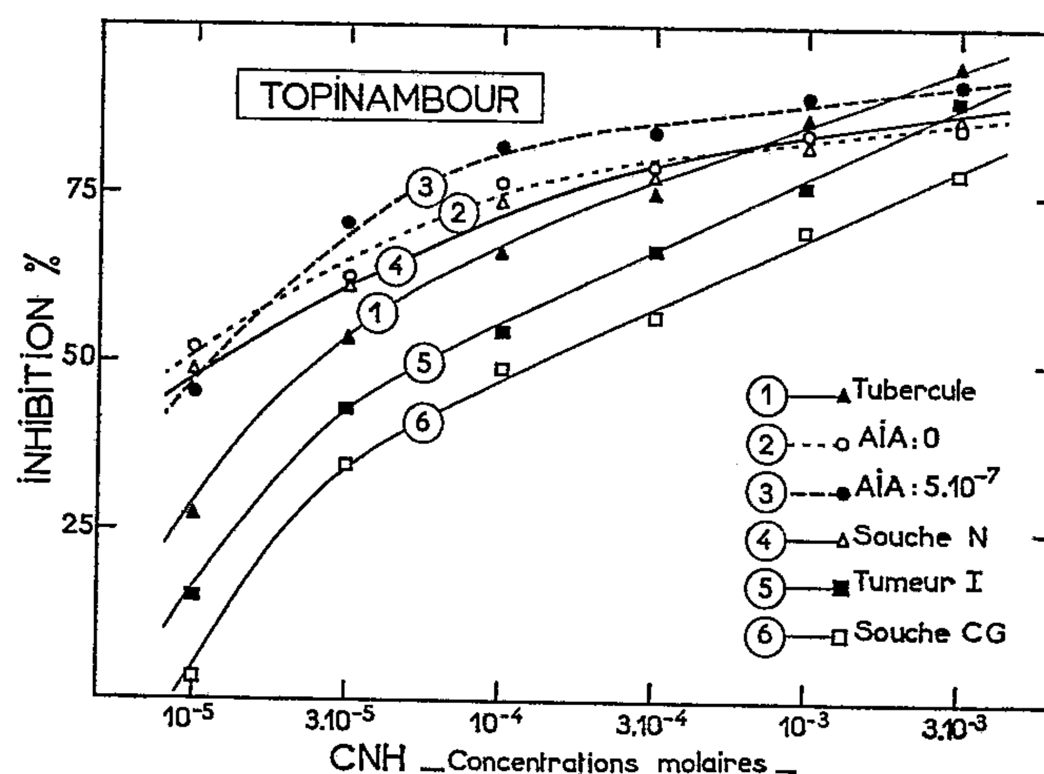


Fig. 1. — Inhibition de la respiration de différents types de tissus de Topinambour par l'acide cyanhydrique.

La respiration de tranches de ces différents tissus a été étudiée, en présence de divers inhibiteurs (HCN, N_3Na, CO) suivant une technique déjà décrite [1]. Les résultats de nos expériences sont rapportés dans les figures 1 et 2 et le tableau ci-après.

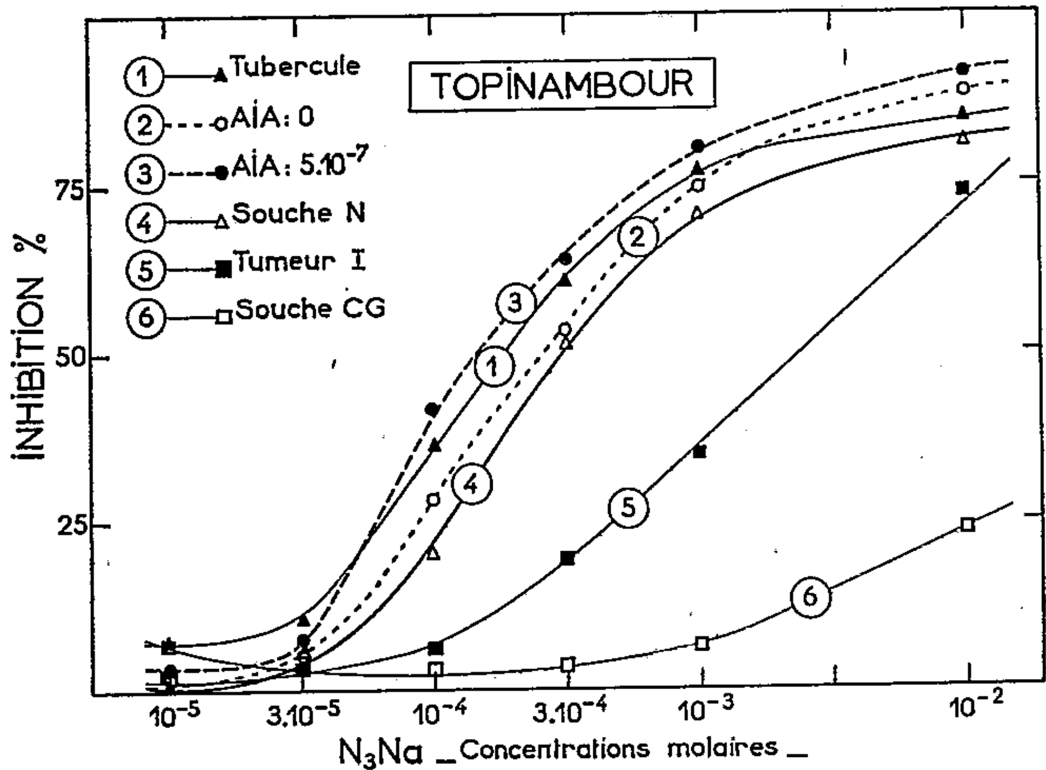


Fig. 2. — Inhibition de la respiration de différents types de tissus de Topinambour par l'azoture de sodium.

L'examen des graphiques montre que, dans leur ensemble, les différents types de tissus normaux présentent des réactions très voisines vis-à-vis du HCN et de N_3Na, qu'ils soient à l'état de repos ou en voie de croissance et qu'ils aient été ou non cultivés *in vitro*. D'une manière générale, ils sont beaucoup plus sensibles aux inhibiteurs que les tissus tumoraux. En outre, pour ces derniers, le passage de la tumeur primaire à la souche établie augmente encore l'insensibilité.

Action de l'oxyde de carbone sur la respiration de différents types de tissus de Topinambour.

Type de tissu.		Pourcentage de la respiration sensible au CO : non photoréversible (enzyme à Cu).	Pourcentage de la respiration sensible au CO : photoréversible (enzyme à Fe).	Pourcentage de la respiration insensible au CO.
Normal.	Tubercule	2,3	49,5	48,2
	AIA : 0	7,9	47,3	44,8
	AIA : 5.10^{-7}	17,7	39,0	43,3
	Souche N	11,2	33,1	55,7
Tumoral.	Tumeur I	9,0	25,6	65,4
	Souche CG	4,0	ε (?)	96,0

Ces résultats suggèrent une inégale répartition (ou activité) des systèmes oxydasiques terminaux dans les deux types de tissus. Le tableau I montre que, dans tous les cas, une fraction importante de la respiration est résis-

tante au CO, ce que ne peut expliquer l'insensibilité partielle des oxydases à fer et à cuivre vis-à-vis du mélange CO (95 %)-O_2 (5 %) utilisé. D'autre part, pour les tissus normaux, la croissance se traduit par une diminution légère de l'activité de la cytochrome oxydase associée à une augmentation corrélative de la polyphénoloxydase. Par contre, les tissus tumoraux sont caractérisés par une diminution considérable de l'activité cytochrome-oxydasique, allant même jusqu'à une disparition pratiquement totale lorsqu'il s'agit d'une souche bien établie.

Ces résultats confirment et généralisent ceux que nous avons obtenus sur la Scorsonère ([1]) ainsi que les observations sur la Tomate effectuées par Link et Klein ([2]). D'autre part, les travaux récents de Brucker et Schmidt ([3]), signalant que la respiration des tissus normaux de Carotte et de Datura est principalement catalysée par la cytochrome oxydase alors que celle des tissus tumoraux relèverait d'autres mécanismes, rejoignent l'ensemble de ces observations.

Une réduction très importante, par rapport aux tissus normaux, de l'activité cytochrome oxydasique caractérise donc les tissus de crown-gall.

En ce qui concerne les systèmes oxydasiques terminaux régissant la respiration des tissus tumoraux, il est possible par contre que des mécanismes variés puissent intervenir dans des espèces différentes. Les travaux de certains auteurs suggèrent, en effet, que les polyphénoloxydases ([2]) ou l'acide ascorbique oxydase ([3]), ([4]) compenseraient dans certains matériels la réduction de l'activité cytochrome oxydasique. Ces systèmes enzymatiques ne semblent pas intervenir dans le cas du Topinambour ni dans celui de la Scorsonère ([1]). Tout en n'excluant pas définitivement l'hypothèse de l'intervention de l'acide ascorbique oxydase, nos observations conduisent plutôt à admettre que les mécanismes de remplacement, ou de « shunt », feraient intervenir des flavoprotéines autoxydables ou des cytochromes du groupe *b*.

(*) Séance du 27 mars 1961.

([1]) C. Lance, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 959.

([2]) G. K. Link et R. M. Klein, *Bot. Gazette*, 113, 1951, p. 190-195.

([3]) W. Brucker et W. A. K. Schmidt, *Ber. Deutsch. Bot. Gesellschaft*, 72, 1959, p. 321-332.

([4]) T. Tamaoki, A. C. Hildebrandt, R. H. Burris, A. J. Riker et B. Hagihara, *Plant. Physiol.*, 35, 1960, p. 942-947.

(*Laboratoire de Biologie végétale* IV, *Faculté des Sciences, P. C. B., Paris.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *A propos de l'activité antibiotique présumée d'une solution aqueuse du corps phénolique bromé et sulfoné extrait du* Polysiphonia lanosa *(Linné) Tandy (Floridée Rhodomélacée)*. Note (*) de Mlle **Michèle Péguy**, présentée par M. Roger Heim.

En 1953, G. M. Gardner, H. G. Mautner, et R. Pratt ont signalé que des extraits éthérés de la Floridée Rhodomélacée, *Rhodomela larix* (sans indication d'auteur), inhibent la croissance *in vitro* de plusieurs espèces de bactéries Gram + et Gram —, et ont émis l'hypothèse que la fraction responsable de cette activité antibiotique serait un composé phénolique bromé qu'ils n'avaient encore isolé ni purifié [1].

Peu avant, en 1949, dans une Note à l'Académie, P. Mastagli et J. Augier précisaient la nature de la substance cristallisable à caractère phénolique rencontrée chez certaines Rhodomélacées et en particulier chez le *Polysiphonia fastigiata* (Roth) Grev. [= actuellement *P. lanosa* (Linné) Tandy] [2]. Il s'agissait d'un dérivé disulfoné et dibromé d'un acide hydroxybenzoïque, salifié par le potassium, de formule $C_6\,(K\,SO_3)_2\,Br_2OH\,COOH$.

Au cours d'études chromatographiques de cette substance, études qui ont d'ailleurs révélé chez un grand nombre d'algues de cette famille l'existence non pas d'un composé mais d'un complexe de corps à caractères phénoliques, j'ai eu à me servir de solutions témoins. Celles-ci ont été obtenues par dilution dans de l'eau distillée de cristaux isolés par J. Augier à partir d'extraits alcooliques de l'algue rouge *P. lanosa* (Linné) Tandy. Ayant abandonné, une semaine environ, une de ces solutions témoins à l'obscurité et à la température du laboratoire (18-20°), j'ai vu s'y développer un mycélium cloisonné appartenant à un mélange de plusieurs espèces de moisissures où domine un *Penicillium* divariqué de la série *Janthinellum*, très probablement le *P. simplicissimum* (Oud.) Thom [3].

Cette espèce est généralement liée à la dégradation naturelle de fibres et considérée comme un organisme propre à la microflore du sol [4]. Aux filaments de ce *Penicillium* sont mêlés ceux d'un *Fusarium*, des cellules de levures et des bactéries.

L'origine de ces organismes ne présente aucun problème. Les cristaux utilisés ayant été conservés durant une dizaine d'années dans un tube de verre simplement bouché de liège, un certain nombre de spores ont pu s'y mêler.

L'expérience répétée en employant des concentrations variant de 0,5 à 1 mg de substance pour 0,1 ml d'eau distillée et des instruments parfaitement propres a donné chaque fois le même résultat. Seules les solutions conservées au froid (3-4°) n'ont présenté aucune trace de mycélium. La présence de ces champignons et de bactéries laisse donc sceptique *a priori* quant au rôle éventuellement antibiotique de ce corps mais ne

surprend pas. On sait qu'une espèce très voisine du *Penicillium simplicissimum*, le *P. ochrochloron* Biourge est capable de se développer dans des solutions de sulfate de cuivre atteignant 21 % et même sur de l'acide sulfurique à concentration relativement élevée ([4]).

Il est à noter que des solutions du corps en question, désulfoné par hydrolyse chlorhydrique, également préparé par J. Augier et conservé depuis plusieurs années dans des conditions semblables ne présentent, en apparence du moins, aucune altération. Il en est de même pour une substance très voisine mais monobromée extraite d'une autre Rhodomélacée, l'*Halopitys incurvus* Batt.

Il est donc probable que l'activité antibiotique est due non pas au disulfonate de potassium de l'acide hydroxybenzoïque mais à une autre fraction du complexe existant dans les extraits de *P. lanosa* et d'autres Rhodomélacées. Il pourrait également s'agir d'ailleurs d'une toute autre substance.

C. G. C. Chesters et J. A. Stott qui ont pu éprouver l'action positive d'extraits du *P. lanosa* sur des micro-organismes tels que les *Pseudomonas pyocyanea* et *Ps. fluorescens*, *Bacillus subtilis* 33 et *B. pumilis*, *Staphylococcus albus*, etc. semblent penser que le « matériel actif » est associé aux pigments verts ([5]).

De toute façon, il est évident, et ces auteurs en font la remarque, que les substances antibiotiques présentes dans les extraits de diverses algues tant Chlorophycées que Phaeophycées ou Rhodophycées ([6]), n'agissant pas sur les mêmes organismes, sont de nature différente.

Il est donc difficile de conclure. En ensemençant sur des chromatogrammes non révélés inclus dans un milieu gélosé un certain nombre de souches bactériennes, il me sera possible, je crois, si les conditions de stérilisation le permettent en n'altérant pas les chromatogrammes, de voir si leur croissance est inhibée dans une zone correspondant à une ou plusieurs taches du complexe ou si, au contraire, aucun effet ne se fait ressentir.

(*) Séance du 27 mars 1961.

([1]) H. MAUTNER, G. M. G. GARDNER et R. PRATT, *J. Amer. Pharm. Ass.* (*Sci. Ed.*), 42, 1953, p. 294-296.

([2]) P. MASTAGLI et J. AUGIER, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 775.

([3]) Détermination de Mme Nicot, Maître de Recherches au Laboratoire de Cryptogamie du Muséum d'Histoire naturelle.

([4]) B. RAPER KENNETH et C. THOM, *A Manual of the* Penicillia, London, Baillère, Tyndall and Cok, 1949.

([5]) C. G. C. CHESTERS et J. A. STOTT, *The Production of Antibiotic Substances by Seaweeds* (*IId International Seaweed Symposium*, Trondhjem, July 1955).

([6]) R. PRATT, H. MAUTNER, G. M. G. GARDNER et SHA YI, *J. Amer. Pharm. Assoc.* (*Sci. Ed.*), 40, 1951, p. 575.

(*Laboratoire de Biologie végétale, S. P. C. N., Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise* et *Laboratoire de Biologie végétale marine, Faculté des Sciences, Paris*, 5e.)

PHYSIQUE VÉGÉTALE. — *Action de l'acide indole-acétique, de la gibbérelline et du dinitrophénol sur l'adhérence protoplasme-membrane à la lumière et à l'obscurité.* Note (*) de M. **Igor Mouravieff**, présentée par M. Roger Heim.

Par une méthode plasmolytique l'auteur montre que la gibbérelline et surtout l'acide indole-acétique renforcent l'adhérence protoplasme-membrane. Celle-ci est encore augmentée à la lumière. L'antiauxine dinitrophénol n'empêche pas l'acide indole-acétique d'exercer cette action.

Nous avons antérieurement montré [1] que l'adhérence du protoplasme à la membrane épidermique externe se trouve renforcée lorsque celle-ci est exposée à la lumière et que c'est dans la région rouge du spectre que se trouve localisée cette activité. Ceci étant établi il devient nécessaire de rechercher les mécanismes se trouvant à la base d'une telle réaction. D'étroites relations existent entre l'éclairement des plantes, la production d'auxines et la croissance, et notre première intention a été d'étudier les effets d'un certain nombre de corps impliqués dans de telles réactions.

Dans le nombre considérable de publications consacrées aux facteurs de croissance, une faible fraction est réservée aux modifications que subit la membrane squelettique sous l'effet de ces substances, et pratiquement rien aux rapports de celle-ci avec le cytoplasme que la tapisse [2], [3]. Cependant, il semble que c'est précisément là que doit se faire la première réaction et l'étude des changements de l'adhérence prend une signification toute particulière.

Nous avons étudié par notre technique de microphotographie, les variations de l'adhérence sous l'effet de l'acide indole-acétique (AIA), de la gibbérelline et de l'antiauxine dinitrophénol (DNP) sur les épidermes foliaires d'*Aponogeton distachyum*. Les feuilles sont maintenues préalablement de 30 à 36 h sur l'eau à l'obscurité, ce qui amène l'adhérence protoplasme-membrane au minimum. On prélève alors dans les feuilles des disques qu'on laisse flotter 16 h sur l'eau ou les solutions à étudier à l'obscurité, ou à la lumière d'une ampoule à incandescence, filtrée par une couche d'eau de 5 cm donnant un éclairement de 200 lx. Des coupes paradermales sont alors effectuées et plasmolysées par une solution de glucose 0,9 molale. Pour chaque expérience une série de microphotographies sont enregistrées et la surface du cytoplasme restée adhérente à la membrane supérieure de voûte est mesurée et évaluée en pour-cent de la surface de celle-ci. Les deux nombres de chaque colonne dans le tableau ci-joint donnent les moyennes des valeurs des surfaces faiblement adhérentes et des surfaces à adhérence élevée.

*Surface adhérente du protoplasme plasmolysé des cellules épidermiques d'*Aponogeton distachyum *en pour-cent de la surface de la membrane de voûte.*

Témoins sur l'eau.		Sur solutions d'AIA à 2 mg/l.		Sur solutions d'AIA à 2 mg/l. avec DNP à 5 mg/l.		Sur solutions de gibbérelline à 2 mg/l.	
Obscurité.	Lumière.	Obscurité.	Lumière.	Obscurité.	Lumière.	Obscurité.	Lumière.
0-3	2-10	2-7	4-23	0-5	3-19	1-6	3-12

Ce tableau montre nettement l'action de l'AIA qui a la propriété de renforcer sensiblement l'adhérence du protoplasme à la membrane. Elle est moins nette dans les feuilles non éclairées parce que dans ce cas l'adhérence est renforcée à toutes les membranes, tandis qu'à la lumière celle-ci se trouve renforcée davantage vis-à-vis de la membrane exposée aux rayons, c'est-à-dire ici la membrane de voûte. L'AIA agit ici de pair avec la lumière, qui à elle seule renforce aussi l'adhérence à cette membrane, comme nous l'avons montré ([1]). Remarquons aussi que le DNP n'empêche pas l'AIA de manifester son activité; s'il est considéré comme un inhibiteur de cette auxine, ce n'est donc pas en modifiant les rapports protoplasme-membrane.

L'adhérence se trouve aussi renforcée chez les feuilles au contact des solutions de gibbérelline à 2 mg/l, toutefois à un degré plus faible qu'avec l'AIA.

Nos résultats confirment donc ceux obtenus par Masuda et Tokada ([2]), qui toutefois n'ont pas examiné l'action de la lumière et avec cette différence que dans nos expériences le DNP n'a pas sensiblement entravé l'action de l'AIA. Il est possible que les doses plus élevées d'auxine que nous avons utilisées, les méthodes et le matériel végétal différent soient responsables de ces divergences. Le renforcement de l'adhérence sous l'influence de l'AIA a été aussi constaté à l'aide de la microscopie électronique par Newcomb et Siegesmund ([3]). On ne peut donc douter actuellement de la réalité de ce fait.

Comment peut-on concevoir cette action ? Il est tentant de comparer l'adhérence du protoplasme à la membrane squelettique, avec l'adhérence des cellules animales en culture entre elles ou à un substratum inerte. Cette question a fait l'objet de recherches nombreuses et fort intéressantes ([4]). On a ainsi montré l'importance particulière du calcium dans l'adhésivité de ces cellules animales et l'on sait d'autre part que dans les cellules végétales cet élément augmente aussi l'adhérence à la membrane (plasmolyses concaves et présence de nombreux filaments plasmiques). Or on connaît l'interaction entre le calcium et l'AIA ([5]). D'autre part, toujours avec les cellules animales on a constaté le rôle que peuvent jouer dans les phénomènes d'aggrégation et de l'adhésivité les antigènes de

surface ([4]). Étant donné la large part qui revient à ces corps dans les rapports intercellulaires, il est permis de penser qu'un mécanisme du même modèle puisse intervenir par l'intermédiaire des substances de croissance et de la lumière pour renforcer les liaisons entre l'ectoplasme et la membrane squelettique.

(*) Séance du 27 mars 1961.
(1) I. Mouravieff, *Ann. Univ. Lyon*, 11-12, 1959-1960, p. 83-102.
(2) Y. Masuda et H. Tokada, *Physiol. Plantarum*, 10, 1957, p. 649-658.
(3) E. H. Newcomb et K. S. Siegesmund, *Physiol. Plantarum*, 32, (Suppl.), 1957, p. 19.
(4) L. Weiss, *Intern. Rev. Cytol.*, 9, 1960, p. 187-225.
(5) T. Tagawa et J. Bonner, *Plant Physiol.*, 32, 1957, p. 207-212.

(Laboratoire de Botanique, Faculté des Sciences, Lyon.)

ENTOMOLOGIE. — *Observations sur la Fécondité d'*Aphidius brassicæ *Hyménoptère* (Aphidiidæ). Note (*) de M. **Gérard Broussal**, transmise par M. Albert Vandel.

La fécondité comparée des femelles fécondées et des femelles vierges a été étudiée chez de nombreux insectes.

Dans beaucoup de cas, cependant, les œufs vierges ne sont pas viables.

Chez *Aphidius brassicæ*, au contraire, nous avons observé une parthénogenèse arrhénotoque.

Au cours de nos recherches sur la biologie de ce parasite interne de *Brevicoryne brassicæ* (puceron cendré du chou), nous avons comparé successivement :

1° la fécondité des femelles vierges et fécondées de la génération de printemps;

2° la fécondité des femelles vierges et fécondées des générations estivales qui se succèdent sans interruption pendant toute la belle saison.

Les premiers ovocytes d'*Aphidius brassicæ* sont formés au cours du stade nymphal et l'insecte pond immédiatement après son émergence, même si les femelles ne sont pas fécondées.

La ponte de 40 femelles alimentées en eau miellée dès leur naissance et placées dans des conditions identiques d'éclairement (11 h) d'hygrométrie, et de température (+ 20° C) a été analysée.

Les œufs, au moment de leur dépôt sont difficiles à repérer en raison de leur faible taille. Aussi, sont-ils comptés le 3e jour après dilacération de l'hôte, c'est-à-dire peu de temps avant l'éclosion. A ce stade de développement, ils ont augmenté de volume et sont faciles à repérer.

1. Le dénombrement de la ponte des femelles de la première génération donne les résultats suivants :

— 10 femelles vierges pondent 950 œufs soit en moyenne 95 œufs par femelle;

— 10 femelles fécondées pondent 1780 œufs soit en moyenne 178 œufs par femelle;
d'où une différence de 83 œufs entre les femelles parthénogénétiques et les femelles fécondées.

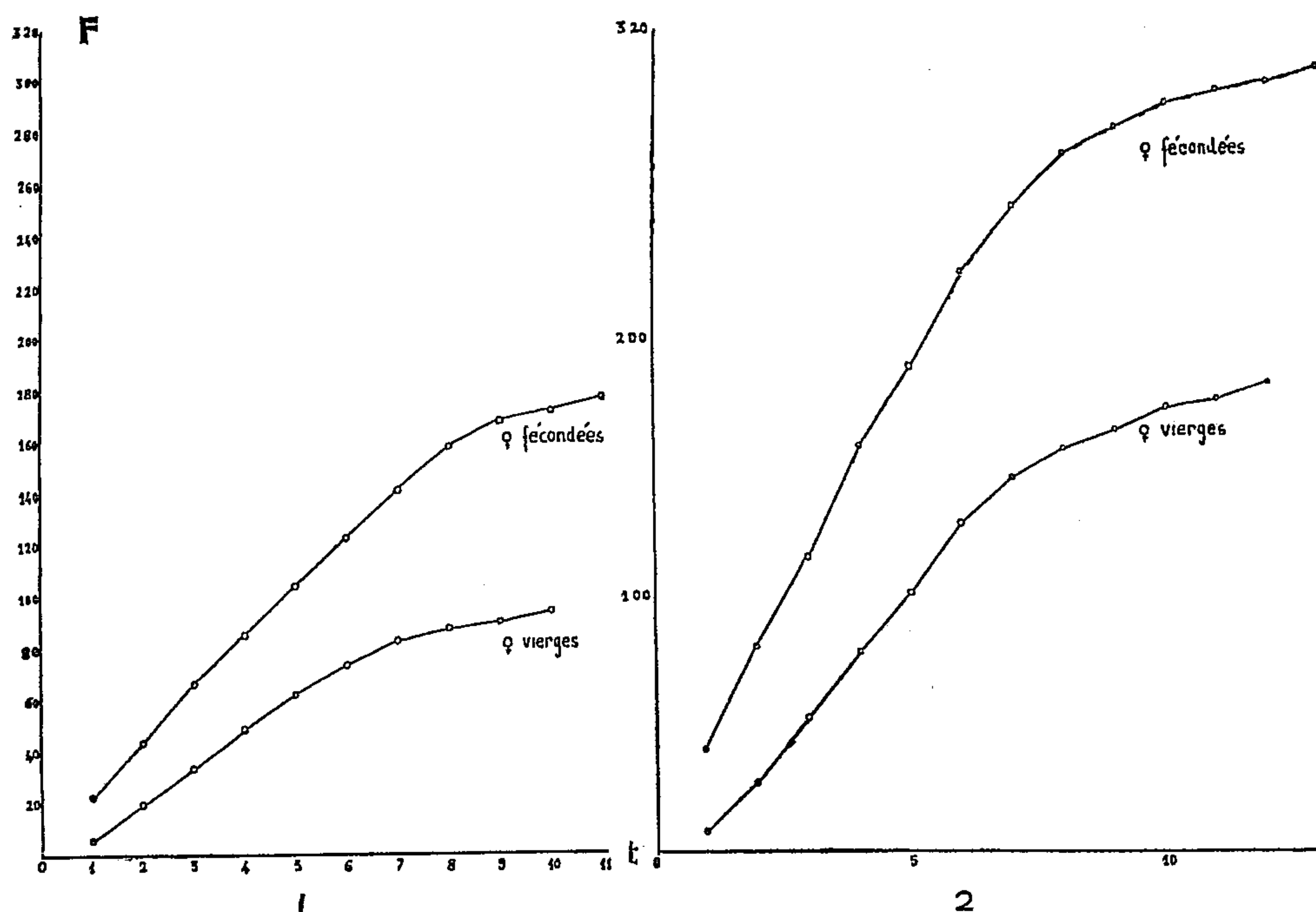
2. Le dénombrement de la ponte des femelles des générations estivales présente les mêmes caractéristiques :

— 10 femelles vierges pondent 1810 œufs soit en moyenne 181 œufs par femelle;

— 10 femelles fécondées pondent 3 040 œufs soit en moyenne 304 œufs par femelle;

ainsi, il y a donc une différence moyenne de 123 œufs entre les femelles des deux lots.

3. En outre, la comparaison des quatre courbes cumulatives ainsi obtenues fait apparaître une différence très nette entre les fécondités moyennes des femelles de la première génération (courbe 1) et des femelles qui en sont issues (courbe 2) bien que les œufs fécondés d'une part et parthénogénétiques d'autre part soient parfaitement viables, nous cons-



Courbes cumulatives des pontes des femelles d'*Aphidius brassicæ*.
1, ponte des femelles de la première génération de printemps;
2, ponte des femelles des générations estivales.

tatons que l'hibernation semble réduire la ponte. Cependant, à l'émergence, les femelles de la génération de printemps et les femelles des générations estivales présentent à la dissection un stock de 200 œufs environ.

Les nombres précédemment cités montrent que dans nos conditions expérimentales :

a. les femelles vierges des générations estivales ainsi que toutes les femelles de la première génération de printemps pondent seulement le stock des œufs formés avant l'émergence (ou une partie de ce stock);

b. les femelles fécondées des générations estivales pondent non seulement leur stock mais que leurs ovaires produisent de nombreux ovocytes durant toute la durée de la vie imaginale de l'insecte.

Dans les deux séries, l'imprégnation spermatique a pour résultat de stimuler l'oviposition et nos observations sont ainsi comparables à celles

de Eidmann (1929) sur les femelles de lépidoptères, ou celles de Chiang et Hodson sur *Drosophila melanogaster*, insectes chez lesquels la fécondation est nécessaire.

Nos résultats démontrent donc que l'imprégnation spermatique stimule la fécondité et la ponte chez les Hyménoptères à parthénogénèse arrhénotoque.

(*) Séance du 27 mars 1961.

(*Laboratoire d'Entomologie, Faculté des Sciences, Toulouse.*)

EMBRYOLOGIE. — *Les phases du développement embryonnaire et leurs relations avec la température et l'humidité chez un Opilion Palpatores.* Note (*) de M. **Christian Juberthie**, transmise par M. Albert Vandel.

Les œufs de l'Opilion *Odiellus gallicus* (Simon) ([1]) se développent à des températures constantes relativement basses ainsi que nous l'avons montré précédemment ([2]). Dans le présent travail, nous n'envisageons plus globalement le développement embryonnaire mais, après avoir défini ses différentes phases, nous analysons le comportement de chacune d'elles vis-à-vis de la température et de l'humidité.

Phases du développement embryonnaire. — Le développement, de la fécondation à la mue dans le chorion, peut être divisé en cinq phases principales : I. Segmentation; II. Formation de la bandelette germinative; III. Métamérisation prosomatique; IV. Inversion; V. Organogenèse larvaire. Cette division est applicable aux autres Opilions Palpatores et est à rapprocher de celle établie chez les Araignées ([3]). L'étude chronologique en a été faite à 11°,5.

I. *Segmentation.* — Elle se poursuit jusqu'au 6e jour et aboutit à une périblastule.

II. *Formation de la bandelette germinative.* — Elle dure du 7e au 15e jour. Elle débute par la différenciation de l'ébauche génitale et se termine juste avant l'apparition des premiers somites.

III. *Métamérisation prosomatique.* — Elle dure du 15e au 20e jour. Elle débute par l'apparition simultanée des six somites du prosoma, de la plaque céphalique et de la plaque caudale, et se termine lorsque le premier segment de l'opisthosoma se sépare de la plaque postérieure.

IV. *Inversion (ou phase de différenciation des segments de l'opisthosoma).* — Elle s'étend du 20e au 45e jour. Elle débute avec l'apparition du 7e segment et se continue par la différenciation des autres segments à l'exception des derniers; lorsque le 10e est apparu, le bord latéral des segments formés commence à croître vers la face dorsale et cette croissance s'accentue tandis que de nouveaux segments se séparent de la plaque caudale; bientôt tous les segments, y compris ceux du prosoma, présentent le même phénomène; cette croissance provoque l'inversion de courbure de la bandelette germinative et aboutit à la formation d'un embryon d'aspect arachnidien. Il faut noter que la croissance du seul bord latéral des segments est chez cet Opilion la cause fondamentale de l'inversion, car la bandelette ne se sépare pas en deux moitiés selon la ligne médio-ventrale comme chez les Araignées. C'est également pendant cette phase que se fait la migration du massif de cellules germinales, la formation des replis oculaires, la majeure partie de la croissance des appendices, et la mise

en place des chélicères dans la région préorale à la suite du rapprochement de leurs ébauches sur la partie antérieure de l'axe du corps et de la croissance de l'ébauche du rostre vers la face ventrale.

V. *Organogenèse larvaire.* — Elle dure du 45ᵉ au 80ᵉ jour. Elle débute lorsque les segments se sont rejoints sur la ligne médio-dorsale et elle se caractérise par la sécrétion d'un revêtement chitineux avec griffes, poils et dent d'éclosion, la différenciation des organes internes, la pigmentation des yeux, la pigmentation partielle du corps et des appendices. Elle se termine par le décollement de ce tégument et la sécrétion du tégument de la nymphe I.

Influence de la température sur chaque phase de l'embryogenèse. — Nous avons montré que, chez les œufs soumis pendant toute l'embryogenèse à une série de températures constantes, la durée minimale du développement était obtenue pour des températures voisines de 13° et que les températures de 15 à 21° donnaient un certain pourcentage d'anomalies souvent fort complexes [2]. Nous soumettons, ici, indépendamment, chaque phase embryonnaire à différentes températures, tandis que les conditions d'humidité sont identiques et optimales. Il ressort de ces expériences la série de faits suivante :

1° L'optimum thermique des différentes phases (température qui donne la plus grande vitesse de développement pour un taux d'anomalies nul ou voisin de zéro) n'est pas identique; voisin de 11° C pour les phases I et II, il augmente légèrement, de 11 à 13°, au cours de la phase III, puis s'élève à 22° pendant la phase IV et reste égal à 22-25° pendant la phase V. Il apparaît clairement que seules les trois premières phases nécessitent des températures relativement basses. La durée totale des cinq phases qui est de 75 jours à 13° se réduit à 45 jours dans ces conditions optimales de température.

2° Des températures tératogènes existent pour chaque phase du développement et leur évolution est parallèle à celle des optimums thermiques : égales à 15-21° pour les phases I et II, elles s'élèvent à 21-31° aux phases suivantes. L'action tératogène des températures de 15-21°, mise en évidence antérieurement, est donc limitée aux premières phases; ces résultats traduisent une diminution de la susceptibilité des œufs à une température supra-optimale donnée à mesure que l'embryogenèse progresse, phénomène déjà démontré chez les Batraciens, par exemple [4].

3° Les températures tératogènes provoquent des anomalies spécifiques à chaque phase du développement. En particulier : pendant la phase II, elles produisent des fusions de somites prosomatiques, des fusions d'ébauches appendiculaires successives, des symélies, des anomalies de la plaque céphalique se traduisant aux stades ultérieurs par des écartements excessifs des yeux, la fusion des deux yeux en un œil médian souvent plus petit, des malformations oculaires; pendant la phase IV, elles provoquent

des anomalies de la segmentation abdominale; pendant la phase V, elles entraînent des malformations des cœcums, du cœur et des anomalies de la pigmentation dorsale du corps.

Relations entre l'humidité et les phases du développement embryonnaire. — Chaque phase est soumise à une même série d'humidités relatives différentes, tandis que la température est maintenue à 11°,5. Ces expériences montrent les faits suivants :

1° L'optimum hygrométrique (humidité relative donnant 100 % d'éclosion, ne provoquant pas de déshydratation des œufs ou ne perturbant pas le phénomène d'absorption d'eau) est élevé pendant tout le développement : il s'étend de 100 % HR à un taux supérieur à 95 % pendant les phases I et II et s'étend de 100 à 95 % aux phases suivantes; notons que les œufs se développent normalement, jusqu'à l'éclosion comprise, constamment immergés dans l'eau.

2° Les humidités relatives directement inférieures à 95 % déshydratent les œufs et arrêtent le développement pendant les phases I et II tandis qu'aux phases suivantes ce ne sont que les humidités voisines de 82,5 % qui tuent les embryons. Pendant les trois dernières phases, les humidités intermédiaires (82,5 à 95 %) déshydratent partiellement les œufs, allongent le développement et provoquent l'éclosion d'un nombre réduit d'œufs.

3° La phase II est le siège d'une importante période d'absorption d'eau. Cette absorption se traduit par une augmentation du diamètre moyen de l'œuf de 0,95 à 1,10 mm et par une augmentation de son poids de 0,42 à 0,65 mg, le poids sec restant constant (mesures faites sur 50 œufs). L'eau absorbée ne s'accumule pas dans l'espace périvitellin mais pénètre dans le vitellus et dans les tissus embryonnaires de sorte que la teneur en eau de ces derniers augmente corrélativement.

En conclusion, le comportement des œufs d'*Odiellus gallicus* vis-à-vis de la température et de l'humidité varie avec la progression de l'embryogenèse, les premières phases du développement se révélant les plus sensibles. Les températures supra-optimales produisent, cependant, des anomalies morphogénétiques, spécifiques, à chaque phase embryonnaire.

(*) Séance du 27 mars 1961.

(1) Cette espèce sera peut-être mise en synonymie avec *Odiellus troguloïdes* (Lucas) lorsque les types de cette dernière seront mieux connus.

(2) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2079.

(3) R. Legendre, *Bull. Soc. zool. Fr.*, 83, 1958, p. 60-75.

(4) J. Brachet, *J. Cyto-embryol. belgo-néerland.*, Gand, 1949, p. 50-55.

(*Laboratoire souterrain du C. N. R. S., Moulis, Ariège.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Quelques observations sur les hormones neurohypophysaires d'un poisson téléostéen, le Merlu* (Merluccius merluccius *L.*). Note (*) de M[lle] **Jacqueline Chauvet**, M[me] **Marie-Thérèse Chauvet-Lenci** et M. **Roger Acher**, présentée par M. Maurice Fontaine.

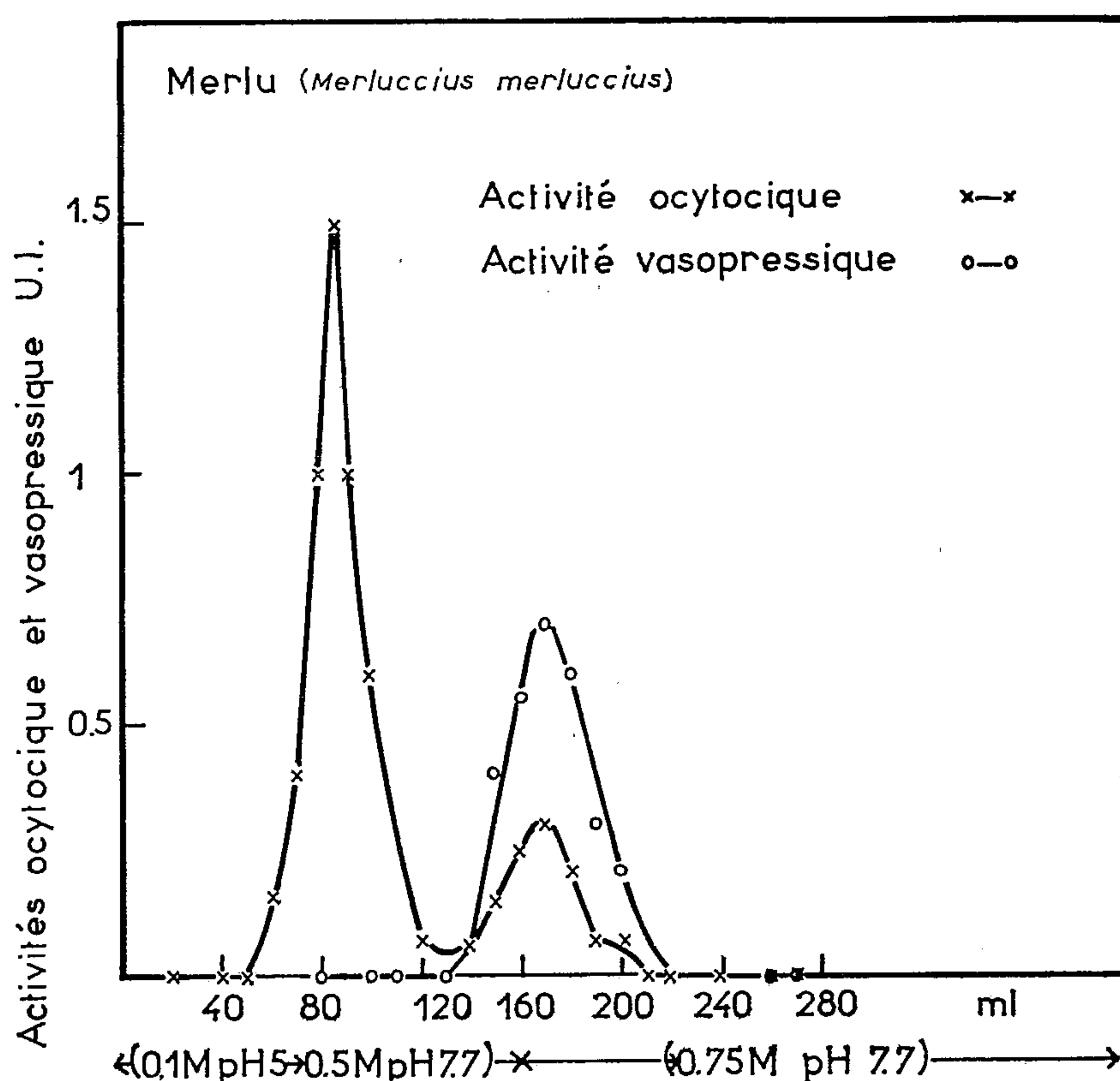
Le fractionnement sur échangeur d'ions des peptides hypophysaires du Merlu a révélé l'existence d'une hormone qui, par son comportement chromatographique et ses propriétés biologiques, paraît semblable à la vasotocine du Poulet ou de la Grenouille.

Une nouvelle hormone neurohypophysaire, douée à la fois de l'activité vasopressique et de l'activité ocytocique a été récemment isolée à partir de la posthypophyse du Poulet ([1]). Cette hormone, qui fait défaut chez les Mammifères, possède une composition en acides aminés intermédiaire entre celle de l'ocytocine et celle de l'arginine-vasopressine. Sa composition et ses propriétés biologiques (activités vasopressique, ocytocique, natriférique et action sur le passage de l'eau à travers la vessie de Grenouille) sont identiques à celle d'un peptide synthétique, l'*arginine-vasotocine*, préparé par Katsoyannis et du Vigneaud ([2]). Une substance apparemment identique a été dernièrement obtenue à partir de glandes de Grenouille ([3]) et de Lieu noir ([4]). D'autre part, se fondant sur les dosages des différentes activités contenues dans les poudres hypophysaires, Sawyer et coll. ([5]) ont suggéré que l'arginine-vasotocine est également présente chez la Lamproie, mais fait défaut chez l'Aiguillat (Chien de mer). Nos recherches sur les hormones d'un poisson téléostéen, le Merlu, indique qu'une substance ayant plusieurs des caractéristiques de l'arginine-vasotocine est présente chez cet animal.

500 hypophyses totales de Merlu ont fourni 242 mg de poudre acétonique titrant 0,2 unités U.S.P. d'activité ocytocique/mg et 0,2 unités U.S.P. d'activité vasopressique/mg. La poudre a été extraite à chaud par 80 ml d'acide acétique à 0,25 % (deux fois pendant 10 mn) puis, après concentration de l'extrait à 10 ml, les protéines ont été éliminées par précipitation au moyen d'acide trichloracétique à 5 %. La solution est désacidifiée par passage sur une colonne d'Amberlite IR-45 et finalement les peptides sont chromatographiés sur une colonne d'Amberlite IRC-50 en utilisant un gradient de pH et de force ionique dans des conditions antérieurement décrites ([6]). On recueille des fractions de 1 ml et l'on dose les activités ocytocique et vasopressique dans les fractions. La figure 1 indique les résultats.

On constate la présence de deux substances possédant l'activité ocytocique. L'une d'entre elles possède également l'activité vasopressique et présente un maximum vers la fraction 170, maximum habituel de la vaso-

tocine du Poulet et de la Grenouille. La vasotocine de ces espèces possède une activité vasopressique environ deux fois plus élevée que son activité ocytocique, et l'hormone correspondante du Merlu possède les deux activités dans le même rapport. La vasotocine du Poulet et l'hormone correspondante du Merlu ont été comparées en ce qui concerne leur action sur le passage de l'eau à travers la vessie de Grenouille « activité hydro-osmotique » (7).



Chromatographie des hormones neurohypophysaires du Merlu sur Amberlite IRC-50 : les hormones sont adsorbées au sommet d'une colonne de résine forme H (0,9 × 10 cm); la colonne est ensuite équilibrée avec un tampon acétate d'ammonium 0,1 M à pH 5,0 et le gradient est successivement réalisé avec des solutions 0,5 M et 0,75 M à pH 7,7.

Le rapport activité « hydro-osmotique »/activité ocytocique est le même dans les deux cas. Enfin l'activité natriférique des substances a été déterminée par le Professeur Morel : le rapport activité natriférique/activité ocytocique est de 15 environ dans le cas de la vasotocine de Grenouille et de 20 dans le cas de l'hormone du Merlu. L'ensemble des résultats suggère que le Merlu possède une vasotocine très voisine de la vasotocine du Poulet. Cependant l'identité des deux substances ne pourra être admise que lorsque la vasotocine du Merlu aura été isolée et sa composition en acides aminés déterminée.

(*) Séance du 27 mars 1961.

(1) J. Chauvet, M.-T. Lenci et R. Acher, *Biochim. Biophys. Acta*, 38, 1960, p. 571.

(2) P. G. Katsoyannis et V. du Vigneaud, *J. Biol. Chem.*, 233, 1958, p. 1352.

(3) R. Acher, J. Chauvet, M.-T. Lenci, F. Morel et J. Maetz, *Biochim. Biophys. Acta*, 42, 1960, p. 379.

(4) H. Heller et B. T. Pickering, *J. Physiol.*, 152, 1960, p. 56.

(5) W. H. Sawyer, R. A. Munsick et H. B. Van Dyke, *Endocrinology*, 68, 1961, p. 215.

(6) R. Acher, A. Light et V. du Vigneaud, *J. Biol. Chem.*, 233, 1958, p. 116.

(7) W. H. Sawyer, *Endocrinology*, 66, 1960, p. 112.

(*Laboratoire de Chimie biologique, Faculté des Sciences, Paris.*)

BIOLOGIE. — *La livrée pigmentaire du Protoptère et le problème des antagonismes intra-hypophysaires.* Note (*) de M. **René Godet**, transmise par M. Robert Courrier.

Le Protoptère du Sénégal possède une pigmentation de fond et des taches mélaniques inégalement réparties, l'ensemble subissant une polarité. dorso-ventrale.

Nous n'étudierons pas le problème du déterminisme des taches lié à une fonction complexe thyroïdo-hypophysaire, nous permettant de distinguer des « races » physiologiques. Seule la livrée de fond fait l'objet de la présente étude.

Sur le terrain la capture de 385 protoptères nous a familiarisé avec les différences individuelles très importantes et permis de dégager la variabilité en rapport étroit avec l'évolution du milieu. Ainsi le passage de la phase humide à la phase sèche se caractérise par une expansion des mélanophores résultant de l'obscurcissement du milieu, concentration des eaux, pourriture végétale, boues organiques et enfouissement dans la vase. *Toute cette phase détermine une inhibition de la région antérieure de l'hypophyse.* Mais l'étude expérimentale devait en préciser le déterminisme.

1° L'hypophysectomie totale éclaircit en quelques heures la livrée de fond [1], et d'une manière durable, quel que soit l'état de l'animal au moment de l'opération (cocon, phase hydrique).

Au niveau de l'œil il y a migration périphérique des pigments de l'iris.

2° L'adrénaline et l'acétylcholine n'ont pas d'action sur les pigments.

3° Les injections d'ACTH du commerce (Byla) obscurcissent légèrement la livrée des témoins, mais elles provoquent surtout *le rétablissement intégral* de la livrée de fond chez l'animal hypophysectomisé en quelques heures.

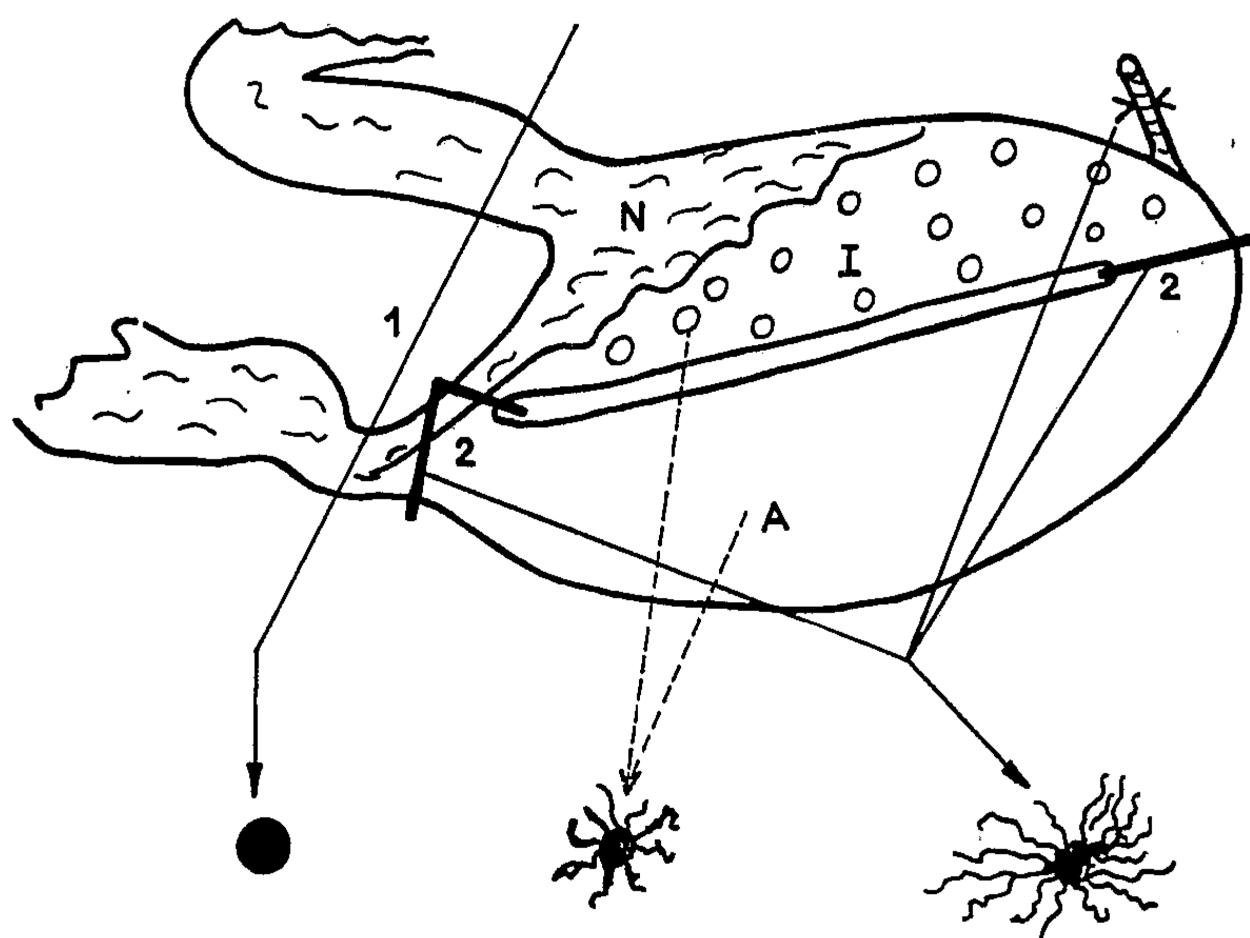
4° L'enlèvement de la portion antérieure par rapport à la fente hypophysaire provoque l'expansion des mélanophores de la livrée de fond. Le phénomène est d'autant plus important qu'on choisit un animal plus actif. C'est dire que nous avons obtenu des résultats spectaculaires avec l'ablation faite chez l'animal capturé en phase alimentaire pris dans le milieu naturel fortement éclairé et en activité sexuelle. En trois heures la livrée s'assombrit; elle passe au noir profond puis devient en 24 h irisée avec reflets bleus et légèrement violacés. Les taches mélaniques ne se distinguent plus et l'animal se maintient ainsi indéfiniment.

5° Des lésions ménagées de la veine distale efférente de l'hypophyse aboutissent à des résultats analogues chaque fois que la lésion a perturbé la circulation de l'hypophyse antérieure.

6° Des inclusions sous-cutanées d'hypophyse antérieure aux Protoptères ayant subi l'ablation de ce lobe n'ont pas permis le rétablissement d'une pigmentation normale, ni localement, ni dans l'ensemble de la livrée.

Les expériences 1 et 2 permettent d'augurer la commande exclusive des mélanophores de la livrée de fond par l'hypophyse.

L'expérience 4 pose le problème des substances concentrant les mélanophores et sécrétées par la région antérieure de l'hypophyse.



Coupe sagittale schématique de la région hypophysaire chez le Protoptère avec les résultats des interventions sur les mélanophores de la livrée de fond.

A gauche : mélanophore après hypophysectomie (I); *au milieu :* mélanophore normal sous l'action des deux portions de l'hypophyse; *à droite :* après ablation de la région antérieure. N, neurhypophyse; I, portion intermédiaire; A, lobe antérieur.

C'est la « W » (Withening) substance antagoniste de la « B » (Blackening) substance de Hogben et autres [2] ou encore la « M. C. H. » (Mélanophore-concentrating hormone) de Enami [3].

L'enlèvement de la portion antérieure (*fig.*) produit effectivement une expansion spectaculaire des mélanophores comme si elle provoquait la disparition d'une substance de concentration. Mais nous avons constaté que l'inclusion d'une hypophyse antérieure ne modifie point localement l'expansion, et de plus l'ablation provoque dans la partie restante une hypertrophie manifeste.

Nous préférons penser que le problème de l'expansion des mélanophores est lié à l'antagonisme fonctionnel des deux régions hypophysaires plutôt que faire appel à une substance de concentration d'origine antéhypophysaire. Enfin, il est certain que le stockage de la M. C. H. dans l'hypophyse intermédiaire postulé par Kent [4] n'a pas de sens chez le Protoptère.

En définitive, nous supposons que la région intermédiaire de l'hypophyse chez le Protoptère sécrète une substance mélano-expansive.

Cette sécrétion est partiellement inhibée par l'activité générale de l'hypophyse antérieure. L'ablation de celle-ci lève l'inhibition fonctionnelle. Cette hypothèse est en accord avec les observations naturelles où le passage de la phase aquatique à la phase sèche détermine un ralentissement de l'activité anté-hypophysaire et une libération relative de la post-hypophyse provoquant l'assombrissement de la livrée, et avec les expériences d'ablation partielle ou totale de l'hypophyse.

En résumé, l'ablation de la région antérieure de l'hypophyse libère l'activité de la région intermédiaire provoquant une mélano-expansion spectaculaire et définitive. Nous ne faisons pas appel à la notion de substance de concentration des mélanophores dans l'hypophyse antérieure, *mais à un antagonisme fonctionnel des deux lobes séparés par la fente hypophysaire.*

(*) Séance du 27 mars 1961.
(1) R. Godet, *C. R. Soc. Biol.*, 1960 (sous presse).
(2) L. T. M. Hogben et F. R. Winsfon, *Bioch. J.*, 16, 1922, p. 619-630.
(3) M. Enami, *Sciences*, 121, 1955, p. 36-37.

(*Chaire de Biologie animale, Faculté des Sciences, Dakar.*)

BIOLOGIE. — *Accélération de la différenciation sexuelle des régénérats d'appendices chez les femelles masculinisées de* Porcellio dilatatus *Brandt.* Note (*) de MM. **Jean-Jacques Legrand** et **Georges Noulin**, transmise par M. Albert Vandel.

Chez *Porcellio dilatatus*, les carpopodites et les méropodites des péréiopodes I, II et III des mâles présentent une brosse de soies entre l'arête sternale et l'arête rostrale ([1]), brosse absente chez les femelles. Par ailleurs, les soies de cette brosse sont plus fines que les soies ♀ et possèdent à leur partie terminale une petite expansion lamelleuse. Le péréiopode VII est également un variant sexuel : le dimorphisme porte sur l'ischiopodite dont le bord sternal, chez le ♂, est fortement concave et présente à l'extrémité proximale une brosse de petites soies; en outre, à l'extrémité distale, l'arête tergale forme une crête et porte une rangée de grandes soies qu'on ne retrouve pas chez les ♀.

L'un de nous ([2]) a étudié l'apparition des caractères sexuels secondaires chez des ♀ de différentes espèces d'Oniscoïdes ayant reçu un implantat ♂. L'étude présente se propose de comparer la différenciation sexuelle des appendices en voie de régénération à celles des appendices demeurés intacts.

L'ablation d'un péréiopode entier a été pratiquée en même temps que l'implantation de tissu androgène chez des ♀ de *P. dilatatus* de différentes tailles. La longueur totale étant très difficile à mesurer sur les exuvies, on a choisi comme longueur de référence la largeur du céphalon. Dans les lots étudiés, cette largeur va de 1,8 à 2,2 mm. Dans les conditions de l'expérience, une durée de 31 jours au moins, entre l'opération et la mue suivante est nécessaire pour que le régénérat, se développant sous la membrane cicatricielle, apparaisse à cette mue. Ce régénérat dont le nombre d'articles est toujours complet à sa sortie, est d'autant plus développé que cette durée est plus longue ([3]), ([4]), ([5]); il est également d'autant plus grand que la femelle est plus grande.

1° Le régénérat présente, dès la première mue, si celle-ci intervient assez longtemps après l'opération, une masculinisation plus forte que l'appendice symétrique, ce qui se traduit par un plus grand nombre de soies ♂ ou, au moins, par un rapport de ce nombre à la taille de l'article (« densité de soies ») nettement plus élevé.

Pour les individus ayant disposé d'un temps moins long, le régénérat a une forme ♀ : la différenciation dans le sens mâle ne débute donc qu'à une certaine taille du régénérat. L'avance de ce dernier sur l'appendice symétrique n'est alors sensible qu'à partir de la deuxième mue postopératoire.

Le maximum de différence entre régénérat et symétrique s'observe à la deuxième ou troisième mue, mue à laquelle l'appendice régénéré a atteint une taille voisine de celle du symétrique et à partir de laquelle sa croissance se ralentit.

La densité de soies des carpopodites des régénérats de Pe I, II et III est alors égale à celle d'un ♂ normal dont les appendices sont de même taille que les régénérats; les méropodites des régénérats des ♀ masculinisées ont une densité légèrement supérieure à celle des ♂.

2° Au cours des mues suivantes, l'appendice symétrique tend à rattraper le régénérat; mais il subsiste toujours une différence, faible pour le carpopodite, beaucoup plus grande pour le méropodite, jusqu'à la dernière mue que nous avons observée (6e, 7e ou 8e).

3° Chez un ♂ normal et chez une ♀ ayant reçu un implantat de glande androgène, les péréiopodes qui n'ont pas subi de régénération se différencient dans le sens ♂ selon un ordre déterminé : d'abord Pe I et Pe II, puis Pe III, Pe VII et enfin Pe IV et Pe V. Cet ordre peut être modifié par la régénération chez les ♀ implantées. C'est ainsi que si l'on prélève Pe III, son régénérat présente une différenciation sexuelle plus poussée que Pe II, surtout pour le méropodite. L'ischiopodite de Pe VII, dont la concavité sternale et les soies de l'arête tergale se différencient généralement après la brosse de Pe III, offre une succession inverse en cas de régénération.

4° La greffe d'une glande androgène et l'ablation d'un péréiopode chez des ♀ de grande taille donne une différence entre régénérat et appendice symétrique, plus accentuée et plus durable que chez les ♀ plus petites, car les appendices demeurés en place présentent une masculinisation moins marquée chez ces grandes ♀.

En outre, le méropodite des régénérats des péréiopodes II et III, le carpopodite de Pe II et surtout l'ischion de Pe VII, sont plus différenciés dans le sens ♂ chez les grandes ♀. Ce dernier point semble correspondre à un phénomène d'allométrie : la forme mâle n'est atteinte que pour une certaine taille; elle est donc normalement plus accentuée chez un grand régénérat.

La plus grande rapidité de différenciation du régénérat par rapport à l'appendice symétrique et même par rapport aux appendices normalement plus sensibles à l'hormone mâle, montre que la compétence (= réactivité) du tissu femelle joue un grand rôle dans la différenciation sexuelle. Cette compétence diminue avec le vieillissement des tissus intacts, tandis que celle du régénérat ne semble pas varier.

Par ailleurs, le fait que les appendices demeurés intacts rattrapent — au moins en partie — leur retard de différenciation lorsque celle du régénérat est maximale, tend à prouver que, pour une quantité déterminée

d'hormone mâle diffusée par l'implantat, une grande partie est d'abord détournée au profit du régénérat, ce qui suggère qu'elle intervient non seulement qualitativement, mais également quantitativement dans les processus morphogénétiques.

(*) Séance du 27 mars 1961.

(1) A. VANDEL, *Faune de France des Isopodes* (1re partie), P. Lechevalier, 1960.

(2) J. J. LEGRAND, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 108 et 2030; 242, 1956, p. 686.

(3) H. CHARNIAUX-COTTON, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 2142; *Ann. Sc. nat. Zool. biol. animale* (Fr.), 19, 1947; n° 4, p. 411-559, graph., fig., tabl., 4 pl. h. t.

(4) J. L. TINGAUD, *Comptes rendus*, 218, 1944, p. 886.

(5) G. VERNET-CORNUBERT, *Bull. Inst. Océanogr.*, 54, n° 1097, 1957.

(*Institut de Zoologie, Faculté des Sciences, Poitiers, Vienne.*)

IMMUNOLOGIE. — *Bactériotropines et phagocytose dans la péripneumonie bovine.* Note (*) de MM. **Alain Provost** et **Jean-Marie Villemot**, présentée par M. Clément Bressou.

Les auteurs décrivent une épreuve sérologique mettant en évidence l'existence de bactériotropines favorisant la phagocytose comme facteur de l'immunité dans la péripneumonie bovine et suggèrent d'étendre cette étude aux autres mycoplasmoses.

En parcourant la littérature publiée sur la péripneumonie bovine, il est assez surprenant de constater que, parmi les épreuves sérologiques mises en œuvre dans l'étude de cette maladie (et des affections à *Mycoplasma* en général). l'épreuve des bactériotropines et l'observation de la phagocytose n'aient pas retenu l'attention des chercheurs. Seule la géniale intuition de Nocard lui faisait pressentir qu'un immunsérum devait favoriser la phagocytose.

C'est pour combler cette lacune et tâcher d'apporter des éclaircissements au mécanisme de l'immunité dans la péripneumonie que nous avons entrepris la présente étude.

Matériel et méthode. — La technique que nous avons mise en œuvre s'inspire de celle qu'ont employée Huddleson, Johnson et Meyer dans la brucellose ([1]) : mise en contact pendant 1 h et demie, dans un tube à essai agité sur un appareil roller-tubes, de sang hépariné et d'une culture de *M. mycoides*; au bout de ce temps, on effectue un frottis sur lame qu'on colore par une méthode panoptique.

La phagocytose éventuelle est appréciée en comptant sous le microscope les PPLO présents dans 25 cellules de la série phagocytaire.

La seule précaution à prendre dans la pratique de cette épreuve, réside dans le choix de la souche de *M. mycoides*, qui ne doit pas être spontanément agglutinable; les cultures en bouillon-sérum de la souche vaccinale avianisée T_3 répondent parfaitement à cette condition; elles offrent de surcroît l'avantage de fournir de nombreuses formes filamenteuses du germe, qu'il est alors aisé de repérer sur les frottis.

Résultats. — 1. *Sang des bovins sensibles à la péripneumonie.* — Aucune phagocytose n'est décelable, bien qu'on remarque. dans de nombreux frottis des microagglutinats du microbe péripneumonique. Les phagocytes potentiels (monocytes et polynucléaires) entourent ces amas mais aucun germe n'est présent dans leur cytoplasme.

Les sérums de tels animaux peuvent être positifs ou négatifs avec les épreuves de titrage du complément résiduel ou d'hémagglutination conditionnée sur plaque.

A l'épreuve virulente (inoculation sous-cutanée d'une culture d'une souche fraîchement isolée de *M. mycoides*) ces bovins réagissent par la production d'un gros œdème, signature de leur réceptivité.

2. *Sang de bovins immuns.* — La phagocytose est très nette, monocytes et surtout polynucléaires sont truffés de germes, la plupart du temps incomptables tant les amas sont denses. L'image typiquement rencontrée est celle de gros agglutinats du microbe péripneumonique qu'entourent les phagocytes; il arrive qu'on voie des pseudopodes de ceux-ci entourer des paquets de microbes agglutinés.

Les deux réactions de titrage du complément résiduel et d'hémagglutination sont fortement positives.

A l'épreuve, ces bovins sont résistants.

3. *Sangs d'espèces non sensibles à la péripneumonie* (³). — Les phagocytes du sang humain, du sang de cheval, de mouton, de lapin, de cobaye, de rat, de souris, espèces non sensibles à l'inoculation de *M. mycoides*, phagocytent le microbe, sans que dans ces cas on remarque la présence de micro-agglutinats.

Les sangs de chèvres ont des comportements divers : on y peut observer la phagocytose dans certains, alors qu'elle est nulle dans d'autres. Cette observation concorde avec la réactivité individuelle de certaines chèvres à l'inoculation sous-cutanée de *M. mycoides*.

4. *Réalité de la présence d'une bactériotropine.* — Le culot globulaire provenant du sang hépariné d'un bovin immun, est lavé trois fois et remis en suspension dans le plasma frais d'un bovin sensible; la phagocytose est inexistante en présence de *M. mycoides*.

A l'inverse, il y a phagocytose lorsqu'on remet en suspension le culot globulaire venant d'un bovin sensible dans le plasma d'un bovin immun.

La phagocytose de *M. mycoides* par les phagocytes bovins est donc sous la dépendance d'un facteur sérique n'existant que chez les bovins immuns. On peut sans équivoque qualifier ce facteur de *bactériotropine*.

Discussion. — Les réactions sérologiques classiques dans la péripneumonie (déviation du complément, agglutination sur lame) ne sont que les témoins d'une infection des bovins par un germe du groupe des *Mycoplasma* quel qu'il soit (²), sans pour autant être révélatrices d'une immunité antipéripneumonique; par contre, des bovins vaccinés depuis quelques mois à l'aide d'une culture vivante de *M. mycoides*, après un rapide épisode de positivité à ces épreuves, redeviennent négatifs bien que trouvés immuns lors d'une épreuve virulente.

Nos observations permettent de rattacher à une bactériotropine la phagocytose de *M. mycoides* par les phagocytes de bovins immuns, puisque les phagocytes de bovins sensibles s'avèrent incapables d'absorber ces microbes.

La coexistence de réactions de déviation du complément et d'hémagglutination positives tandis qu'est négative la réaction des bactériotropines, fait considérer que les deux premières réactions ne sont en rien révélatrices d'une immunité, alors que la réaction des bactériotropines semble l'être, car fortement positive chez les seuls bovins immuns.

La phagocytose de *M. mycoides* par les cellules phagocytaires bovines semble donc bien être sous la dépendance d'un immun-facteur sérologique, mais le tropisme de ces cellules pour le microbe ne l'est pas puisqu'on remarque des polynucléaires accolés aux microagglutinats microbiens même dans les sangs de bovins sensibles.

Si un nombre plus élevé d'observations confirme les vues que nous avançons, on pourra considérer que l'immunité dans la péripneumonie (et éventuellement dans toutes les mycoplasmoses animales) est une immunité d'ordre phagocytaire, cet acte phagocytaire étant rendu possible par un anticorps spécial, une bactériotropine, différente des anticorps déviant le complément et agglutinants. Il est vraisemblable que c'est ce troisième anticorps qu'a déjà vu Priestley [3] lorsqu'il a recherché des anticorps bactéricides chez les bovins immuns de péripneumonie.

L'acte phagocytaire à lui seul permet d'expliquer la non-réceptivité des espèces autres que les bovins à *M. mycoides*, sans qu'il soit besoin de faire intervenir une bactériotropine pour faciliter la phagocytose.

Tout au contraire d'ailleurs, le sérum de ces espèces non réceptives permet la culture *in vitro* du microbe péripneumonique. Dans la série domestique, les phagocytes bovins semblent donc remarquables en ce qu'ils sont les seuls à ne pouvoir phagocyter naturellement *M. mycoides*.

Reste à savoir quel est le devenir des *Mycoplasma* ingérés par les phagocytes, ce à quoi nous nous employons.

(*) Séance du 27 mars 1961.

(1) I. F. Huddleson, *Brucellosis in man and animals*, The Commonwealth Fund, New York, 1943.

(2) A. Provost, J.-M. Villemot, R. Queval et J. Valenza, *Bull. Épiz. Dis. Afri.*, 7, 1959, p. 337.

(3) W. Priestley, *Brit. Vet. J.*, 113, 1957, p. 464.

(*Institut d'Élevage et de Médecine vétérinaire des Pays tropicaux, Laboratoire de Farcha, Fort-Lamy, Tchad.*)

La séance est levée à 15 h 30 m.

L. B.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 10 AVRIL 1961.

PRÉSIDENCE DE M. Louis HACKSPILL.

DÉCÈS DE MEMBRES ET DE CORRESPONDANTS.

M. le **Président** annonce la mort, survenue à Bruxelles, le 6 avril 1961, de M. **Jules Bordet**, Associé étranger. Il invite l'Académie à se recueillir en silence pendant quelques instants, en signe de deuil.

L'allocution nécrologique d'usage sera lue en l'une des prochaines séances par M. **J. Tréfouël**.

NOTICES NÉCROLOGIQUES SUR LES MEMBRES ET LES CORRESPONDANTS.

Notice nécrologique sur Donatien Cot,
Membre de la Section de Géographie et Navigation (*),
par M. **Pierre Tardi**.

L'Ingénieur hydrographe Général **Donatien Cot** était né en Vendée, à Fontenay-le-Comte, le 15 octobre 1873.

Sa carrière active s'est entièrement déroulée au Service Hydrographique Central de la Marine dont il a été le Directeur de 1932 jusqu'à 1938, date à laquelle il est passé au cadre de réserve.

Sa carrière scientifique a eu plus spécialement pour cadre le Bureau des Longitudes (auquel il appartenait depuis 1932 et où il remplissait encore à l'heure actuelle d'importantes fonctions) et notre Compagnie, dans laquelle il avait été élu dans la Section de Géographie et Navigation le 3 juin 1946 en remplacement du Général Robert Bourgeois, ancien Directeur du Service Géographique de l'Armée.

Donatien Cot a appartenu à la promotion de l'École Polytechnique de 1892, qui a fourni à notre Académie deux autres de ses membres : le Général de division Georges Perrier et Paul Helbronner.

Sorti en 1894 dans le corps des Ingénieurs hydrographes, il a participé de façon particulièrement active et brillante pendant les vingt-six premières années de sa carrière (jusqu'en 1920) à des missions hydrographiques très diverses sur les côtes de France, de Madagascar et de l'Indo-

chine, interrompues par la mobilisation de 1914-1918. Au cours de la première guerre mondiale, Donatien Cot a servi en effet sur le front nord-est de la France, d'abord dans des formations d'Artillerie lourde de Marine, puis au titre des Groupes de Canevas de tir d'Armée. Il a effectivement commandé le groupe de canevas de tir de la 8e armée à partir de 1916.

Après 1920 et pendant les 18 années qu'il lui restait à accomplir jusqu'à l'âge de la retraite, Donatien Cot a d'abord dirigé pendant une dizaine d'années à Paris l'une des plus importantes Sections du Service Central Hydrographique, tout en gravissant les échelons supérieurs de la hiérarchie : Directeur adjoint du Service en 1931, il est nommé Directeur en 1932 avec le grade d'Ingénieur Général de 1re classe, poste qu'il conservera jusqu'à son passage au cadre de réserve en 1938 à l'âge de 65 ans. Ainsi en est-il des carrières normales des Ingénieurs hydrographes, comme des géodésiens : une vie extraordinairement active jusque vers la cinquantaine avec de nombreuses missions lointaines, puis direction d'une des sections du grand Service auquel on appartient, et, pour certains, en fin de carrière, direction de ce Service lui-même.

Nous ne suivrons pas l'Ingénieur hydrographe Cot dans le détail de ses missions hydrographiques proches ou lointaines :

1895-1899 : Côtes Sud de la France et abords de Brest;

1900-1901, puis 1903-1904 : Côtes de Madagascar;

1902, puis 1905 et 1906 : Retour sur les côtes de France (Raz de Sein, Concarneau, Quiberon, etc.);

1907 et 1908 : Mission en Indochine (base d'Along et base de Tourane);

1910-1913 : Missions sur les côtes Ouest de la France (embouchure de la Loire et surtout estuaire de la Seine, où se posaient de très délicats problèmes concernant la rade du Havre);

1914 : nouvelle mission en Indochine, puis retour en France à la mobilisation.

Mais nous voudrions, au passage, souligner l'importance de la partie purement « coloniale » de plusieurs de ces missions. Je dis bien « coloniale » malgré l'opprobre qu'une partie de l'opinion publique mondiale essaye de jeter sur ce mot et sur l'œuvre immense qu'elle représente. La connaissance détaillée des côtes de Madagascar et de l'Indochine, qui sont maintenant des États indépendants, était une condition essentielle du développement économique et social de ces pays avant qu'ils puissent efficacement accéder à l'indépendance. Donatien Cot, sur mer, comme son ami notre Confrère le Général Tilho sur terre, ont été des ouvriers efficaces de la mission civilisatrice de la France aussi bien en Afrique qu'en Asie, des ouvriers particulièrement désintéressés. Il convenait que ces choses-là soient dites.

De ces missions proches ou lointaines, je voudrais surtout retenir l'esprit dans lequel les unes et les autres ont été effectuées. Dans chacune d'elles Donatien Cot s'était attaché à perfectionner les instruments et les méthodes

en usage dans l'Hydrographie française : appareils de dragage, sondeurs automatiques, observations astronomiques, triangulations, détermination du niveau et de la nature des fonds sous la vase et le sable, ensablement des estuaires, emploi systématique des photographies aériennes (à une époque où cette technique en était encore à ses débuts), mesures de courants marins (surtout dans la Manche) ont retenu successivement son attention et lui doivent d'importants perfectionnements.

Donatien Cot occupe une place de choix dans la liste — pratiquement ininterrompue — des Hydrographes qui ont appartenu à notre Compagnie depuis la réforme de l'Institut en 1795. Il a particulièrement honoré le corps des Ingénieurs hydrographes français, qui s'est toujours signalé, à l'étranger comme en France, par ses activités à la fois techniques et scientifiques dans le domaine très étendu de la Géographie et de la Navigation et de ses nombreuses extensions à l'Astronomie et à la Géophysique.

Donatien Cot, pendant la période où il fut Directeur du Service Hydrographique de la Marine, à partir de 1932, fit partie du Bureau des Longitudes à titre de membre en service extraordinaire et cela jusqu'en 1938. Il fut élu en 1939 membre adjoint à la place de A. Claude et assura sa succession pour diriger l'observatoire que le Bureau des Longitudes possède à Montsouris. Il devait conserver cette attribution jusqu'à sa mort. En 1942, il devint membre titulaire comme représentant du Ministère de la Marine, après le décès de notre ancien Confrère Eugène Fichot.

A partir de 1935, il avait été chargé de la publication annuelle des *Éphémérides aéronautiques*, spécialement adaptés aux besoins de la navigation astronomique aérienne. Il avait conservé ce poste jusqu'à ces dernières semaines. A cette occasion, il a eu à mettre au point, en accord avec les services techniques de l'aéronautique, les méthodes les mieux adaptées au calcul rapide du point en avion, ce qui le conduisit à perfectionner l'étude de certains problèmes tels que la réfraction astronomique horizontale et à préparer des tables pour le calcul numérique de certaines fonctions elliptiques utilisées en ce cas.

Président d'honneur du Comité National Français de Géodésie et Géophysique, il avait assuré pendant de longues années la présidence de la Section d'Océanographie physique de ce Comité.

Élu en 1946 à l'Académie des Sciences comme nous l'avons déjà dit, il a pu jusqu'à ces dernières semaines être considéré comme un des Membres les plus assidus de notre Compagnie à nos séances hebdomadaires comme aux travaux de nos Commissions.

L'Académie présente à Mme Donatien Cot et à son fils Pierre Donatien Cot l'expression de sa profonde sympathie dans le deuil qui vient de les frapper et qui sera ressenti dans les milieux scientifiques français et étrangers.

(*) Séance du 5 avril 1961.

PRÉSENTATION DE SAVANTS ÉTRANGERS.

M. le **Président** signale la présence de M. **Adrien Pouliot**, Doyen honoraire de la Faculté des sciences de l'Université de Québec. Il lui souhaite la bienvenue et l'invite à prendre part à la séance.

CORRESPONDANCE.

M. **Max Winders**, Associé étranger de l'Académie des Beaux-arts, adresse des condoléances à l'occasion de la mort de M. *Jules Bordet.*

M. **Jean Goguel** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la section de géologie, par la mort de M. *Paul Fallot.*

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

Les Ouvrages suivants sont présentés par M. **Pierre Pruvost** :

— Ministère des Travaux publics, Beyrouth. *Carte géologique au* 50000e de la République libanaise. *Feuille de Hamidiyé* dressée par M. René Wetzel. Présentation par M. Louis Dubertret; *Feuille de Batroun*, dressée par MM. Louis Dubertret et René Wetzel. Notice explicative par les mêmes; *Feuille de Jbail*, dressée par M. Louis Dubertret. Notice explicative, par le même; *Feuille de Rachaya Nord* et *Feuille de l'Hermon* (*Rachaya Sud*), dressées par M. Louis Dubertret. Notices explicatives par le même.

— Congrès géologique international. Association des services géologiques africains. *Carte géologique internationale de l'Afrique. Feuille n°* 3 *au* 1/5 000 000e, dressée par M. Louis Dubertret.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Note préliminaire sur une maladie du bois de hêtre dans l'Est de la France*, par Clément Jacquiot.

2° *Sur les possibilités d'emploi de l'acide borique et des borates pour la protection des bois*, par M. Clément Jacquiot, Mmes M. Breuzard et J. Guillemain, Mlle D. Lapetite.

3° Ciba Foundation. Study group n° 7. *Virus Meningo-Encephalitis. in honour of Prof. K. Todorovic.*

4° *Archives des sciences*. Volume 13. Fascicule spécial. 9ᵉ *Colloque Ampère. Pise*, 12-16 *septembre* 1960.

5° Atomic industrial forum. *Atoms for industry World survey.*

6° Université Lomonosof de Moscou. Section d'histoire naturelle. Réunion d'études pour les sciences naturelles. *Istorija i metodologija estestvennykh nauk.* I. *Fizika* (*Histoire et méthodologie des sciences naturelles. Physique*).

7ᵉ Lev Nikolaevitch Khitrin. *Fizika gorenija i vzryva* (*Physique de la combustion et de l'explosion*).

8° Sergeĭ Nikolaevitch Rjevkin. *Kours lektsiĭ po teorii zvouka* (*Recueil de leçons sur la théorie du son*).

9° Evgenija Nikolaevna Vinogradova, Zoja Aleksandrovna Gallaĭ et Zoja Mikhaĭlovna Finogenova. *Metody poljarografitcheskogo i amperometritcheskogo analiza* (*Méthodes d'analyse polarographique et ampérométrique*).

10° Igor' Borisovitch Borovskiĭ. *Fizitcheskie osnovy rentgenospektral'nykh issledovaniĭ* (*Principes physiques de recherches par les spectres de Rœntgen*).

11° Mikhail Aleksandrovitch Poraĭ-Kochitz. *Praktitcheskiĭ kours rentgenostrouktournogo analiza. Tom II* (*Cours pratique d'analyse rœntgénostructurale*).

12° *Radiofizitcheskaja elektronika* (*Électronique radiophysique*). Rédacteur : N. A. Kaptsov.

13° *Nekotorye matematitcheskie zadatchi neĭtronnoĭ fiziki* (*Quelques problèmes mathématiques de physique neutronique*). Rédacteur : E. S. Kouznetsov.

14° Mikhail Konstantinovitch Krylov. *Roukovodstvo dlja laboratornykh rabot po elektrotekhnike i radiotekhnike* (*Manuel pour les travaux de laboratoire sur l'électrotechnique et la radiotechnique*).

15° Académie des sciences de l'U. R. S. S. Institut d'énergétique. Faculté de physique de l'Université Lomonosof de Moscou. A. S. Predvoditelev, E. V. Stoupotchenko, A. S. Plechanov, E. V. Samouĭlov, I. B. Rojdestvenskiĭ. *Tablitsy termodinamitcheskikh founktsiĭ vozrdoukha* (*Tables des fonctions thermodynamiques de l'air*).

DÉLÉGATIONS.

M. **Robert Courrier** est délégué au **Symposium** organisé par l'Université de Padoue et la « Accademia Patavina di scienze, lettere ed arti », les 29 et 30 septembre 1961, à Padoue, Italie, pour commémorer le tri-centenaire de la naissance de **Antonio Vallisneri.**

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Pseudo-intégrales de Stieltjes aléatoires.* Note (*) de M. **Joseph Kampé de Fériet.**

1. Dans plusieurs chapitres du Calcul des probabilités et dans ses applications à la Physique théorique (par exemple dans la Théorie statistique de la turbulence), on rencontre des intégrales aléatoires du type

$$X=\int_0^{+\infty} F(t)\,dW(t), \tag{1}$$

où l'on suppose

$$F(t)\in L^2[0,+\infty] \tag{2}$$

et où W (*t*) désigne la fonction aléatoire de Norbert Wiener-Paul Lévy, représentant l'abscisse d'une particule animée d'un mouvement brownien linéaire. Or la *version séparable* [au sens de J. L. Doob ([1]), p. 392] de W (*t*) est presque sûrement continue dans tout intervalle fini, mais n'est presque sûrement pas à variation bornée; il en résulte que, malgré l'apparence (qui, en fait, a souvent conduit à des erreurs en Physique théorique), le symbole (1) ne peut pas être interprété comme une intégrale de Stieltjes aléatoire.

L'interprétation courante de la pseudo-intégrale de Stieltjes (1) est la suivante ([1]) (p. 426-427) : on donne un sens au symbole (1), dans le cas où F (*t*) est la fonction caractéristique d'un intervalle [*a*, *b*], en posant *par convention*

$$\int_a^b dW(t)=W(b)-W(a); \tag{3}$$

puis on approche F (*t*) par une suite de fonctions en escalier $F_n(t)$ et l'on démontre que la suite de v. a. (variables aléatoires) :

$$X_n=\int_0^{+\infty} F_n(t)\,dW(t) \tag{4}$$

converge en *moyenne quadratique* vers une v. a. X, telle que

$$E(X)=0,\qquad E(X^2)=\int_0^{+\infty} F(t)^2\,dt. \tag{5}$$

Mais cette définition s'avère souvent insuffisante, par exemple, dans la théorie des intégrales aléatoires d'équations aux dérivées partielles,

où l'on désire représenter les intégrales par des expressions du type

$$(6)\qquad u(x, y, t) = \int_0^{+\infty} F(x, y, t, \lambda)\, dW(\lambda)$$

possédant *presque surement* certaines propriétés : continuité, dérivabilité, etc.

Paul Lévy ([2]) (p. 353-356) a proposé une définition presque sûre dans le cas d'un intervalle fini [o, T]; nous avons nous-même dans (3) utilisé une définition presque sûre, mais qui n'est valable que sous des conditions plus restrictives que (2).

Nous proposons ici une nouvelle définition presque sûre de (1) sous la seule condition (2), basée sur la représentation de W (t) dans [o, 1] par une série presque sûrement absolument et uniformément convergente de fonctions triangulaires, que nous avons donnée dans [A], p. 816 et dans [B], p. 153 ([4]).

2. Nos notations sont celles de [A] et de [B]; nous posons $q_0 = -1$ et pour tout entier $n \geq 1$ nous désignons par (q_n, p_n) les entiers définis par $n = 2^{q_n-1} + p_n$, $0 \leq p_n < 2^{q_n-1}$; introduisant la suite des intervalles dyadiques $J_n = \{ t : p_n/2^{q_n-1} \leq t < (p_n+1)/2^{q_n-1} \}$ nous définissons, pour $-\infty < t < +\infty$, les fonctions de Haar (base orthonormale complète pour $L^2[0, 1]$) par

$$(7)\qquad h_0(t) = 0, \quad (t \notin J_1), \qquad h_0(t) = 1 \quad (t \in J_1);$$

$$(8)\qquad \begin{cases} h_n(t) = 0, & (t \notin J_n), \\ h_n(t) = 2^{\frac{q_n-1}{2}}, \quad (t \in J_{2n}), & h_n(t) = -2^{\frac{q_n-1}{2}} \quad (t \in J_{2n+1}) \end{cases}$$

pour $n = 1, 2, \ldots$. Les fonctions triangulaires (base de Schauder pour l'espace de Banach C [o, 1], où la norme est celle de la convergence uniforme) sont définies, pour $-\infty < t < +\infty$, par

$$(9)\qquad e_n(t) = 2^{\frac{q_n+1}{2}} \int_0^t h_n(s)\, ds \qquad (n = 0, 1, 2, \ldots).$$

Supposant $F(t) \in L^2[0, +\infty]$, *nous donnons comme valeur à l'intégrale aléatoire* (1) *la somme de la série presque sûrement convergente :*

$$(10)\qquad = X \sum_{m=1}^{m=+\infty} \sum_{n=0}^{n=+\infty} 2^{\frac{q_n+1}{2}} F_{m,n}\, \eta_{m,n},$$

où les $F_{m,n}$ *représentent les coefficients de Fourier :*

$$(11)\qquad F_{m,n} = \int_{m-1}^{m} F(t)\, h_n(t-m+1)\, dt, \qquad (m = 1, 2, \ldots; n = 0, 1, 2, \ldots),$$

$$(12)\qquad 2^{-\frac{q_n+1}{2}} F_{m,n} = F\left(m-1+\frac{2p_n+1}{2^{q_n}}\right) - \frac{1}{2}\left[F\left(m-1+\frac{p_n}{2^{q_n-1}}\right) + F\left(m-1+\frac{p_n+1}{2^{q_n-1}}\right)\right]$$

$(n=1, 2, \ldots)$ *et où les* $\eta_{m,n}$ *sont des v. a. n. i. (normales indépendantes) définies par*

$$\eta_{m,0}=W(m)-W(m-1), \tag{13}$$

$$\eta_{m,n}=W\left(m-1+\frac{2p_n+1}{2^{q_n}}\right)-\frac{1}{2}\left[W\left(m-1+\frac{p_n}{2^{q_n-1}}\right)+W\left(m-1+\frac{p_n+1}{2^{q_n-1}}\right)\right] \tag{14}$$

pour lesquelles :

$$E(\eta_{m,n})=0, \qquad E(\eta_{m,n}^2)=\frac{\sigma^2}{2^{q_n+1}} \qquad (m=1, 2, \ldots; n=0, 1, 2 \ldots). \tag{15}$$

La v. a. X DÉFINIE *par* (10) *est normale et satisfait* (5).

Pour prouver la convergence presque sûre de (10), posons

$$X_m=\sum_{n=0}^{n=+\infty} 2^{\frac{q_n+1}{2}} F_{m,n}\,\eta_{m,n}; \tag{16}$$

la série des variances

$$\sum_{n=0}^{n=+\infty} E(2^{q_n+1}F_{m,n}^2\,\eta_{m,n}^2)=\sigma^2\sum_{n=0}^{n=+\infty}F_{m,n}^2=\sigma^2\int_{m-1}^{m}F(t)^2\,dt \tag{17}$$

étant convergente, le critère de A. N. Kolmogoroff, appliqué à la série de v. a. i. (16), établit sa convergence presque sûre; en outre :

$$E(X_m)=0, \qquad E(X_m^2)=\sigma^2\int_{m-1}^{m}F(t)^2\,dt. \tag{18}$$

Une nouvelle application du même critère, à la série de v. a. n. i. :

$$X=\sum_{m=1}^{m=+\infty} X_m \tag{19}$$

dont la série des variances

$$\sum_{m=1}^{m=+\infty} E(X_m^2)=\sigma^2\int_0^{+\infty}F(t)^2\,dt \tag{20}$$

est convergente, achève la preuve; en outre nous avons établi que les moyenne et variance de la v. a. n. X ont bien les valeurs prescrites (5).

L'emploi de la série presque sûrement convergente (10), pour donner un sens au symbole (1), découle directement de la représentation de W (t) par une série presque sûrement absolument et uniformément convergente dans [0, 1] donnée dans [A] et [B] :

$$W(t)-tW(1)=\sum_{n=1}^{n=+\infty}\eta_n\,e_n(t), \tag{21}$$

où les η_n sont les v. a. n. i. [et indépendantes de W (1)] définies par

$$\eta_n=W\left(\frac{2p_n+1}{2^{q_n}}\right)-\frac{1}{2}\left[W\left(\frac{p_n}{2^{q_n-1}}\right)+W\left(\frac{p_n+1}{2^{q_n-1}}\right)\right], \tag{22}$$

$$E(\eta_n)=0, \qquad E(\eta_n^2)=\frac{\sigma^2}{2^{q_n+1}} \qquad (n=1, 2, \ldots). \tag{23}$$

On en déduit immédiatement une représentation de W (t) par une série presque sûrement absolument et uniformément convergente sur tout intervalle fini :

$$(24) \qquad W(t) = \sum_{m=1}^{m=+\infty} \sum_{n=0}^{n=+\infty} \eta_{m,n}\, e_n(t - m + 1),$$

où les $\eta_{m,n}$ sont les v. a. n. i. définies par (13) et (14).

Partant de cette représentation, on serait tenté d'écrire formellement, en tenant compte de (9) :

$$X = \int_0^{+\infty} F(t) \left[\sum_{m=1}^{m=+\infty} \sum_{n=0}^{n=+\infty} \eta_{m,n}\, 2^{\frac{q_n+1}{2}}\, h_n(t - m + 1) \right] dt,$$

mais la série diverge presque sûrement [sinon W (t) aurait presque sûrement une dérivée...]; le fait remarquable c'est que, si l'on invertit les signes somme et sigma, on obtient précisément la série presque sûrement convergente (10), par laquelle nous définissons X.

(*) Séance du 5 avril 1961.

(1) J. L. Doob, *Stochastic Processes*, New-York, 1953.

(2) P. Lévy, *Random functions*, University of California, 1953.

(3) J. Kampé de Fériet, *Proc. Int. Conf. on Partial Differential Equations* Madison, June 1960 (sous presse).

(4) J. Kampé de Fériet : [A] *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 813; [B] *J. Math. pures et appl.*, 39, 1960, p. 97-163.

(5) L'idée d'utiliser les coefficients de Fourier de F (t), par rapport aux fonctions de Haar $h_n(t - m + 1)$, se trouve déjà dans la quatrième partie (sous presse) du travail : (dont les trois premières parties ont paru), G. Birkhoff et J. Kampé de Fériet *J. Math. Mechanics*, 7, 1958, p. 663-704; mais la représentation de (1) proposée dans cet écrit (dans le cas des fonctions de plusieurs variables) n'est établie qu'en moyenne quadratique.

SPECTROCHIMIE. — *Spectres Raman et spectres d'absorption infrarouges de quelques oléfines; raies Raman et bandes d'absorption caractéristiques de la liaison ozonique.* Note (*) de M. **Émile Briner**, Mme **Colette Christol**, MM. **Henri Christol** et **Sándor Fliszár**.

Dans une série de travaux déjà anciens [1], la spectrographie de diffusion Raman a été utilisée pour étudier les produits d'ozonation de nombreuses oléfines. Il s'agissait avant tout, par comparaison des spectres d'une oléfine et de son produit d'ozonation, de mettre en évidence les raies susceptibles de se rapporter à la liaison ozonique. Ces raies devaient *a priori* se retrouver dans les spectres Raman de tous les ozonides, ou de tous les produits d'ozonation d'oléfines aboutissant à des ozonides. Or, si les ozonations étudiées ont bien fait apparaître des raies nouvelles, aucune d'elles ne s'est manifestée à la fois dans tous les produits examinés.

L'application de la spectrographie infrarouge à l'étude de la production des ozonides a conduit à des résultats expérimentaux beaucoup plus nombreux et précis [2] à [6], qui nous ont constamment guidés dans notre travail. De ces données se dégagent les deux constatations suivantes :

1° Les spectres des ozonides (ou des produits d'ozonation donnant naissance à des ozonides) accusent de fortes bandes dans la région spectrale comprise dans les limites approximatives 1 000 et 1 100 cm^{-1}.

2° La production d'ozonides se manifeste aussi (directement ou indirectement) par des bandes situées dans le domaine de fréquences de la vibration de valence du groupe carbonyle. Ce fait est très important pour notre étude, la vibration C=O étant active aussi bien en diffusion Raman qu'en absorption infrarouge. (Dans ce qui suit, les bandes infrarouges et les raies Raman relatives à cette vibration sont désignées par bandes ou raies « carbonyle ».)

Sur ces bases, nous avons entrepris une confrontation, en nous en tenant aux deux régions mentionnées ci-dessus, des spectres Raman et infrarouge des produits d'ozonation de quatre oléfines : le stilbène-trans, l'*o*-méthylisoeugénol-trans et les fumarate et cinnamate d'éthyle.

Les solutions des oléfines dans CCl_4 ont été ozonées à un degré modéré [7], par un courant O_2—O_3, à teneur relativement faible en O_3 (1,5 % environ). Les spectres infrarouges ont été pris à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer à deux faisceaux. On s'est assuré de la stabilité des solutions par un contrôle de leur spectre infrarouge à plusieurs jours d'intervalle.

Les spectres Raman ont été pris en enregistrement et sur plaque photographique en utilisant un appareillage Hilger suffisamment sensible pour permettre d'opérer sur des produits modéremment ozonés; ce qui exclut bien des causes d'erreur. La reprise du spectre infrarouge après la détermination Raman a montré que la solution ozonée n'a pas subi de modifications.

Nous exposons ci-après quelques-uns des principaux résultats obtenus.

Ozonation du stilbène-trans. — Rappelons d'abord les données fournies

sur cette ozonation par la spectrographie infrarouge ([5]). En ozonant progressivement une solution de stilbène-trans, il se forme, *dès le début*, de l'aldéhyde benzoïque, décelé par sa bande « carbonyle », et un ozonide responsable de bandes dans la région 1 000-1 100 cm^{-1}. La proportion notable de benzaldéhyde formé est dans un rapport déterminé avec celle, cependant bien supérieure, de l'ozonide. On peut donc considérer que la formation, dans ces conditions, d'un aldéhyde atteste indirectement la production d'un ozonide.

Ozonation au degré 57 % *d'une solution* 0,2 M *de stilbène-trans :*

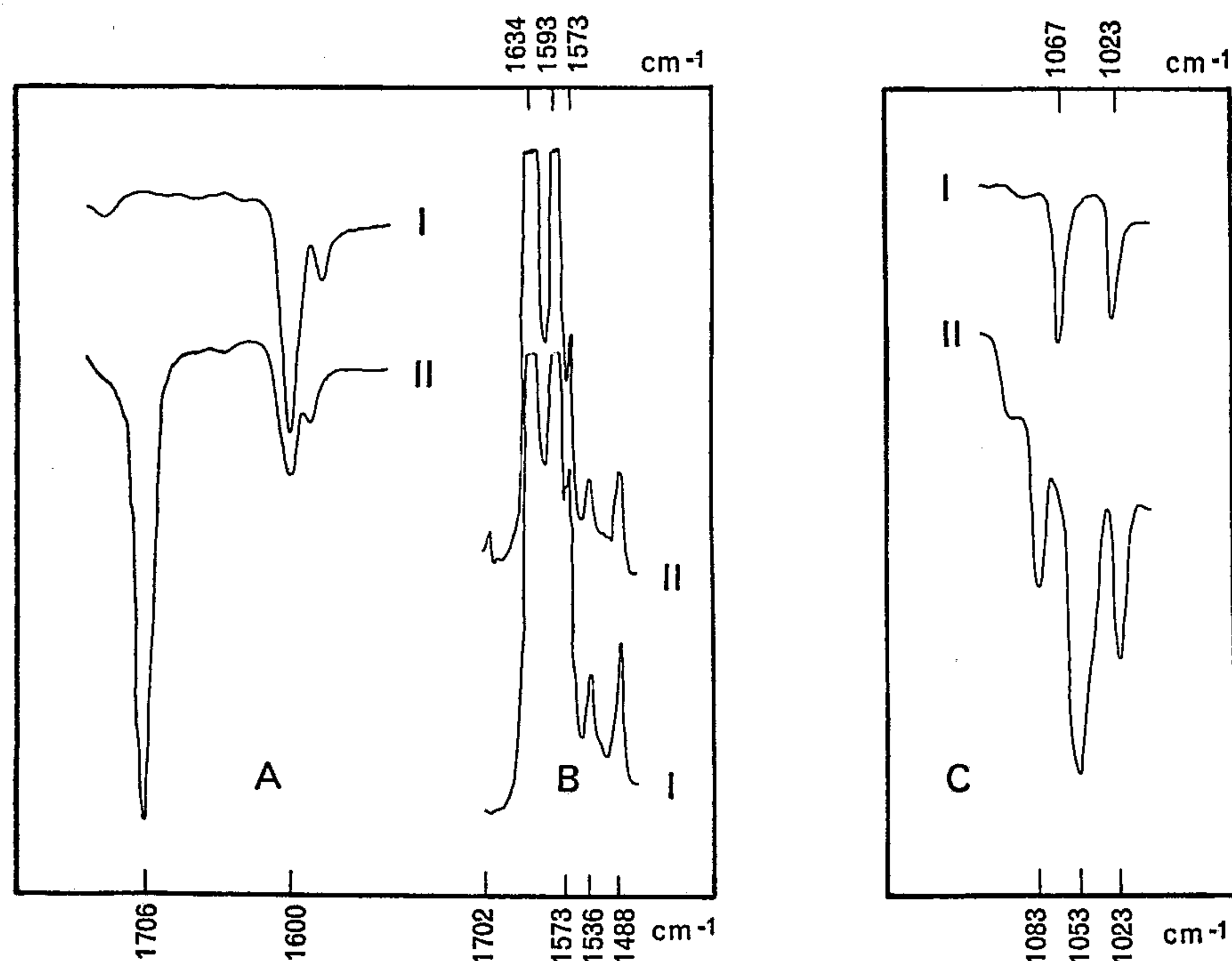


Fig. 1.
I, spectres avant l'ozonation; II, après l'ozonation.

En infrarouge : On trouve, à 1 706 cm^{-1} A I I la bande « carbonyle » très forte, de l'aldéhyde benzoïque et à 1 023, 1 053 et 1 083 cm^{-1} C I I, trois bandes de l'ozonide : la plus marquée, à 1 053 cm^{-1}, est un peu moins intense que celle de l'aldéhyde.

En Raman : Sur l'enregistrement, la raie nouvelle, faible mais très nette, apparue à la fréquence 1 702 cm^{-1} B I I est celle de l'aldéhyde benzoïque. Ainsi est prouvée, en spectrographie Raman également, la formation d'un aldéhyde par ozonation du stilbène-trans. L'intensité des raies 1 634 et 1 597 cm^{-1} B I I, se rapportant respectivement aux doubles liaisons éthylénique et aromatique, a fortement diminué. Dans la région 1 000-1 100 cm^{-1} on relève bien quelques raies très faibles; mais ces raies, se retrouvant à quelques cm^{-1} près dans le spectre du stilbène-trans, il n'est pas possible d'attribuer l'une ou l'autre d'entre elles à un ozonide.

Les constatations faites sur les plaques photographiques confirment les résultats obtenus en enregistrement : présence d'une raie de fréquence 1 702 cm^{-1}, absence de raie suffisamment nette entre 1 000 et 1 100 cm^{-1}.

Des résultats assez semblables ont été obtenus dans l'ozonation de l'*o*-méthylisoeugénol-trans.

Ozonation du fumarate d'éthyle. — Dans les spectres infrarouges des solutions d'ozonides d'une série d'esters oléfiniques, dont le fumarate et le maléate d'éthyle, on a constaté ([3]) que la bande « carbonyle » de l'ester est déplacée de 40 cm^{-1} environ vers les fréquences croissantes, par rapport à la bande « carbonyle » du composé non ozoné. Ce déplacement résulte de la suppression de l'effet de conjugaison lorsqu'on sature la liaison éthylénique par l'ozone. Plus tard, il a été reconnu ([8]) qu'en ozonant progressivement des solutions de fumarate, de maléate ou de cinnamate d'éthyle, la bande « carbonyle » de l'ester s'élargit fortement en se divisant en deux bandes. Ce dédoublement de la bande « carbonyle » nous a été très utile dans notre étude; car il met directement en évidence l'effet de l'ozonation, puisque la nouvelle bande correspond aux molécules de l'ozonide de l'ester, dans lesquelles le groupe C=O n'est plus conjugué.

Ozonation au degré 48 % *d'une solution* 0,2 M *de fumarate d'éthyle :*

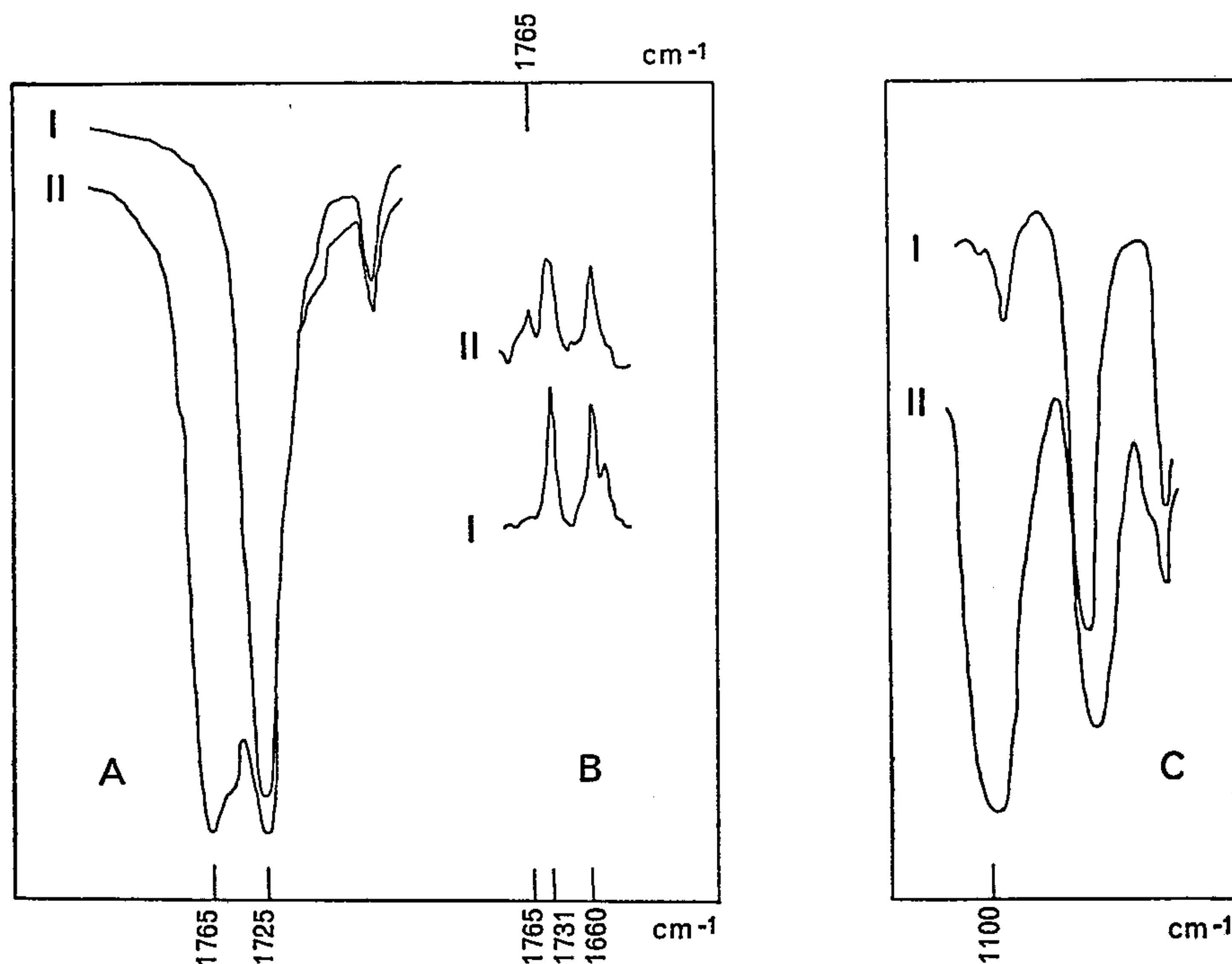


Fig. 2.
I, spectres avant l'ozonation; II, après l'ozonation.

En infrarouge : Avant l'ozonation, la bande « carbonyle », très forte et assez large, du fumarate se situe à 1 720-1 725 cm^{-1} A I. Après ozonation,

on observe à côté de celle-ci, à 1 765-1 770 cm^{-1} A II ($\Delta\nu = 40$ cm^{-1}), la raie « carbonyle » de l'ozonide. L'intensité des deux bandes est pratiquement égale, ce qui correspond à peu près au degré d'ozonation mentionné. En outre, dans la région 1 000-1 100 cm^{-1} on relève dans le spectre du fumarate ozoné une bande forte à 1 100 cm^{-1} C II, caractéristique de l'ozonide.

En Raman : Sur l'enregistrement, la raie « carbonyle » des molécules ozonées apparaît, très nette, à 1 765 cm^{-1} B I I, à côté de celle, beaucoup plus intense, des molécules non ozonées, à 1 731 cm^{-1} B I I. [Il est à remarquer que la raie, à 1 765 cm^{-1}, est l'une de celles qui ont été trouvées dans les travaux antérieurs (1).] Dans la région 1 000-1 100 cm^{-1}, le spectre du produit ozoné n'accuse aucune raie qu'on puisse attribuer à un ozonide.

Sur plaque photographique, les résultats sont identiques.

Des constatations semblables ont été faites dans l'ozonation du cinnamate d'éthyle.

Conclusions. — La confrontation des spectres Raman et des spectres d'absorption infrarouges des produits d'ozonation des oléfines étudiées a montré que, dans la région des fréquences 1 000-1 100 cm^{-1} où se manifestent les fortes bandes infrarouges des ozonides, il n'existe pas de raie Raman assez nette. On peut en conclure qu'en Raman, l'activité de la vibration se rapportant à la liaison ozonique est très faible, sinon nulle, donc que la vibration présente une dissymétrie. En revanche, dans la région des fréquences de la vibration de valence « carbonyle » (vibration active en Raman et en infrarouge), la formation d'un ozonide s'est manifestée indirectement par la production d'un aldéhyde (cas du stilbène-trans), ou directement par la production de l'ozonide (cas des esters oléfiniques).

(*) Séance du 5 avril 1961.

(1) Ils ont été effectués dans les Laboratoires de Chimie physique, de Chimie technique et d'Électrochimie de l'Université de Genève. Premier Mémoire : E. Briner, E. Perrottet, H. Paillard et B. Susz, *Helv. Chim. Acta*, 19, 1936, p. 558.

(2) E. Briner, B. Susz et E. Dallwigk, *Helv. Chim. Acta*, 35, 1952, p. 340; B. Susz, E. Dallwigk et E. Briner, *ibid.*, p. 345; E. Dallwigk, B. Susz et E. Briner, *ibid.*, p. 353.

(3) S. M. Goodwin, N. M. Johnson et B. Witkop, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 4273.

(4) R. Criegee, A. Kerckow et H. Zinke, *Chem. Berichte*, 88, 1955, p. 1878.

(5) E. Briner et E. Dallwigk, *Helv. Chim. Acta.*, 39, 1956, p. 1446; *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 630; E. Dallwigk et E. Briner, *Helv. Chim. Acta*, 39, 1956, p. 1326.

(6) Pour des indications plus complètes, nous renvoyons à un Mémoire plus étendu, paraissant dans un autre recueil.

(7) Le degré d'ozonation est le rapport procentuel des millimoles d'ozone consommé aux millimoles de l'oléfine soumise à l'ozonation; il représente le degré d'avancement de l'ozonation.

(8) E. Dallwigk et E. Briner, *Helv. Chim. Acta*, 41, 1958, p. 1030; E. Briner et E. Dallwigk, *ibid.*, 40, 1957, p. 2466.

(Laboratoire de Chimie physique de l'Université de Genève, École Nationale Supérieure de Chimie, Montpellier.)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Choix d'une fonction θ-abélienne.* Note (*)
de M. **Robert Legendre**, présentée par M. Maurice Roy.

Une fonction θ-abélienne simple est retenue pour l'expression des intégrales abéliennes.

1. Un système canonique de p intégrales de première espèce $\varpi_k(z)$ étant donné dans le polygone de connexions normales d'une variable d'uniformisation z, une fonction θ-abélienne est définie par

$$\theta(z, z_1) = \sum \exp\left\{\frac{\Phi}{8} + \sum_{k=1}^{p} \frac{m_k}{2}[\varpi_k(z) - p\varpi_k(z_1) - e'_k]\right\}.$$

Dans cette expression, p est le genre et la première somme est étendue à tous les entiers impairs, positifs et négatifs, pour les p nombres m_k :

$$\Phi = \sum_{k=1}^{p} m_k^2 \omega_{k,k} + 2\sum_{k=1}^{p}\sum_{j=1}^{p} m_k m_j \omega_{k,j},$$

où la matrice $|\omega_{k,j}|$ est celle des périodes des intégrales de première espèce, entre les côtés d'ordres pairs, les périodes entre les côtés d'ordres impairs étant o ou $2i\pi$:

$$e'_k = -i\pi - \sum_{j=1}^{p}\left[v_{k,j} + \frac{\omega_{k,j}}{2}\right] \qquad (j \neq k),$$

$$v_{k,j} = \frac{1}{2i\pi}\int_{4j+2} \varpi_k(z)\, d\varpi_j(z),$$

où la dernière intégrale est calculée sur le côté d'ordre $4j + 2$ à partir du sommet choisi pour origine.

2. La fonction $\theta(z, z_1)$ se réduit, pour $p = 1$, à la fonction θ-elliptique

$$\theta^*\left[\frac{\varpi(z) - \varpi(z_1)}{2i\pi}, \frac{\omega_{11}}{2i\pi}\right] = \sum \exp\left\{\frac{m^2\omega_{11}}{8} + \frac{m}{2}[\varpi(z) + \varpi(z_1) + i\pi]\right\},$$

où la somme est étendue à tous les entiers impairs, positifs et négatifs m.

3. La série définissant la fonction $\theta(z, z_1)$ est convergente et cette fonction, holomorphe dans le polygone ouvert sous réserve de conventions convenables sur le contour, admet un zéro d'ordre p en $z = z_1$. Elle n'a pas d'autre zéro dans le polygone. L'une quelconque des déterminations de $\theta^{1/p}(z, z_1)$ est uniforme.

4. Si z et z' sont deux points homologues de côtés d'ordres impairs :

$$\ln\theta(z', z_1) - \ln\theta(z, z_1) = (2n+1)i\pi.$$

Si z et z' appartiennent à des côtés d'ordres pairs $4j+2$, $4j+4$:

$$\ln\theta(z', z_1) - \ln\theta(z, z_1) = -w_j(z) - \frac{\omega_{j,j}}{2} + c'_j + p w_j(z_1) + 2mi\pi.$$

5. La fonction définie par

$$P(z, z_0, z_1, z_2) = \frac{\theta^{\frac{1}{p}}(z, z_1)\,\theta^{\frac{1}{p}}(z_0, z_2)}{\theta^{\frac{1}{p}}(z, z_2)\,\theta^{\frac{1}{p}}(z_0, z_1)}$$

est uniforme, égale à 1 pour $z = z_0$, présente un pôle en $z = z_2$ et un zéro en $z = z_1$. Par conséquent : $-\ln P(z, z_0, z_1, z_2)$ s'identifie avec l'intégrale normale de troisième espèce.

6. La fonction définie par

$$Z(z, z_0, z_1) = \frac{1}{p}\frac{\partial}{\partial z_1}\left[\ln\frac{\theta(z_0, z_1)}{\theta(z, z_1)}\right]$$

est uniforme, nulle pour $z = z_0$, admet un pôle simple en $z = z_1$ et s'identifie avec la première intégrale normale de seconde espèce. Ses dérivées successives par rapport à z_1 sont les autres fonctions normales de seconde espèce.

7. La fonction définie par

$$x(z) = \frac{\prod_{s=1}^{r}\theta^{\frac{1}{p}}(z, z_s)}{\prod_{s=1}^{r}\theta^{\frac{1}{p}}(z, z_l)}\exp\left\{\sum m_l w_k(z)\right\},$$

dont les r pôles z_l et les r zéros z_s satisfont aux p conditions d'Abel :

$$\sum_{s=1}^{1}[w_j(z_l) - w_j(z_s)] = 2i\pi m_0 + \sum_{m=1}^{p} m_l\omega_{j,l}$$

est une fonction automorphe.

Si $y(z)$ est une fonction automorphe définie comme $x(z)$ mais pour des zéros et pôles différents, la relation algébrique entre x et y est uniformisée par sa représentation paramétrique dans le plan z.

8. Une intégrale abélienne quelconque $I(z)$ est une combinaison linéaire des intégrales normales des trois espèces et peut être représentée en fonction de z par

$$I(z) = \text{Cte} + \sum\alpha_k w_k(z) + \sum_l\sum_\nu A_\nu(z_l)\frac{\partial^\nu}{\partial z_l^\nu}[\ln\theta(z, z_l)],$$

où ν peut prendre la valeur 0, mais la somme des coefficients $A_0(z_l)$ est nulle pour que $I(z)$ admette des périodes.

9. Les propriétés des fonctions $\theta(z, z_1)$ sont développées dans une publication de l'O.N.E.R.A. qui est en cours d'impression.

(*) Séance du 5 avril 1961.

GÉOMÉTRIE. — *Un théorème élémentaire sur les nœuds.*
Note (*) de M. **Georges Calugareanu**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Définition précisée du nœud. L'invariant de sa déformation isotope est sa classe. C_1 et C_2 étant deux nœuds de classes différentes et h une homéomorphie à dérivée continue établie entre leurs points, il existe toujours une corde de C_1 et une corde de C_2 parallèles joignant des points homologues, et en outre sous-tendant des arcs égaux si C_1 et C_2 ont même longueur.

Nous appelons *nœud* toute courbe fermée simple, orientée, de l'espace euclidien tridimensionnel, ayant en chaque point une tangente qui varie continûment (en direction et sens) en fonction de l'arc. Deux nœuds C et C_1 étant représentés par $x(t), y(t), z(t)$ et $x_1(t), y_1(t), z_1(t)$ pour $0 \leqq t \leqq T$, une déformation continue de C en C_1 s'écrit $X = X(t, \lambda)$, $Y = Y(t, \lambda)$, $Z = Z(t, \lambda)$, $0 \leqq \lambda \leqq 1$, les fonctions X, Y, Z étant continues en (t, λ) et telles que $x(t) = X(t, 0)$, ..., $x_1(t) = X(t, 1)$, ... Appelons *déformation isotope* une déformation continue telle que pour chaque $\lambda = \text{Cte}$ la courbe C_λ (X, Y, Z) soit un nœud, et que la tangente à C_λ varie continûment pendant la déformation, ce qui revient à admettre que $\partial X/\partial t$, $\partial Y/\partial t$, $\partial Z/\partial t$ sont continues en (t, λ) dans le rectangle $t \in [0, T]$, $\lambda \in [0, 1]$. Deux nœuds seront dits *isotopes* s'il existe une déformation isotope de l'un dans l'autre. L'isotopie étant une relation d'équivalence, elle divise l'ensemble des nœuds en *classes d'isotopie*. L'hypothèse de l'existence et continuité des dérivées du premier ordre, impliquée par nos définitions du nœud et de la déformation isotope, nous permet d'éviter la fusion des classes d'isotopie en une seule classe (équivalence de deux nœuds quelconques) ([1]).

Le théorème suivant, dont la démonstration est immédiate, fournit un critère nécessaire pour que deux nœuds appartiennent à des classes d'isotopie différentes :

I. C_1 *et* C_2 *étant deux nœuds de classes différentes et* $M_2 = h(M_1)$ *une homéomorphie dérivable, à dérivée continue, entre* C_1 *et* C_2, *il existe un couple* M'_1, M''_1 *de points de* C_1 *tel que les cordes correspondantes* $M'_1 M''_1$ *et* $M'_2 M''_2$ *soient parallèles* $[M'_2 = h(M'_1),\ M''_2 = h(M''_1)]$. Ceci a lieu quelle que soit la position relative des nœuds C_1 et C_2, et quelle que soit l'homéomorphie h, à dérivée continue. Lorsque les nœuds C_1 et C_2 sont de même classe, on trouve facilement des exemples pour lesquels l'énoncé est en défaut (par exemple deux cercles égaux dont les plans sont parallèles, les points se correspondant par égalité des arcs, avec une différence constante, non nulle, des angles au centre). Pour la démonstration, joignons chaque couple M_1, $M_2 = h(M_1)$ par le segment rectiligne $M_1 M_2$. Nous obtenons une bande de surface réglée s'appuyant sur C_1 et C_2. Sur chaque segment $M_1 M_2$ prenons le point μ qui partage ce segment dans le rapport $\lambda \in (0, 1)$. Les points μ forment une courbe fermée $\Gamma(\lambda)$, et cette courbe devra présenter des points multiples pour une valeur $\lambda = \lambda_0$, sans quoi C_1

et C_2 appartiendraient à une même classe d'isotopie, contrairement à l'hypothèse, car $\Gamma(\lambda)$ donnerait alors une déformation isotope de C_1 en C_2. Or, μ_0 étant un point multiple de $\Gamma(\lambda_0)$, par μ_0 doivent passer au moins deux segments $M'_1 M'_2$ et $M''_1 M''_2$. Le point μ_0 partage ces segments dans le même rapport λ_0, et l'on en déduit la similitude des triangles $M'_1 M''_1 \mu_0$ et $M'_2 M''_2 \mu_0$. Les cordes correspondantes $M'_1 M''_1$ et $M'_2 M''_2$ sont donc parallèles.

Si C_1 et C_2 ont même longueur L (ce qu'on peut toujours réaliser sans changement des classes d'isotopie, par une homothétie appliquée à l'un des nœuds) on pourra choisir h de manière que les points de même abscisse curviligne se correspondent sur C_1 et C_2. Pour chaque couple M'_1, M''_1, la longueur de l'arc $M'_1 M''_1$ sera alors égale à celle de l'arc correspondant $M'_2 M''_2$, et l'on a l'énoncé :

II. C_1 *et* C_2 *étant deux nœuds de même longueur, de classes différentes, il existe un couple* M'_1, M''_1 *de points de* C_1 *et un couple* M'_2, M''_2 *de points de* C_2, *tels que les cordes* $M'_1 M''_1$ *et* $M'_2 M''_2$ *soient parallèles et sous-tendent des arcs égaux.*

On doit remarquer que ce second énoncé, où l'homéomorphie h a été particularisée, pourra rester vrai pour des couples de nœuds de même classe. On se demande si le critère nécessaire offert par I est aussi suffisant pour que les nœuds soient de classes différentes, problème qui reste ouvert.

(*) Séance du 20 mars 1961.

(1) *Voir* à ce sujet une remarque de H. SEIFERT-W. THRELFALL, *Lehrbuch der Topologie*, note 39, p. 329.

ÉLASTICITÉ. — *Sur les ondes ordinaires dans un milieu indéfini élasto-plastique.* Note de M. **Jean Mandel**, présentée par M. Joseph Pérès.

Nous montrons que dans un milieu élastoplastique *à la limite d'écoulement*, il existe, pour toute direction de la normale à la surface d'onde trois célérités auxquelles correspondent trois directions rectangulaires pour le vecteur $[\vec{\gamma}]$ (discontinuité de l'accélération). Pour les ondes de charge, ces trois célérités ne dépendent que de la direction de la normale et sont au plus égales aux célérités des ondes élastiques pour cette direction. Pour les ondes de décharge, les trois célérités dépendent en outre de l'intensité de la discontinuité et sont comprises entre les célérités des ondes de charge et les célérités des ondes élastiques correspondantes.

u_i désignant les coordonnées de la vitesse d'un élément de matière, x_i les coordonnées d'espace, σ_{ij} les coordonnées du tenseur des contraintes, $v_{ij} = 1/2\ (\partial u_i/\partial x_j + \partial u_j/\partial x_i)$ celles du tenseur des vitesses de déformation, les équations de la dynamique et les relations entre contraintes et vitesses de déformation s'écrivent

$$(1) \qquad \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} - \rho \dot{u}_i = 0 \qquad (\rho,\ \text{masse volumique}),$$

$$(2) \qquad v_{ij} = L_{ij,hk}\,\dot{\sigma}_{hk} + g(\sigma_{pq})\,f_{ij}\,\psi \qquad \text{si} \quad \psi > 0,$$

$$(3) \qquad v_{ij} = L_{ij,hk}\,\dot{\sigma}_{hk} \qquad \text{si} \quad \psi < 0;$$

en posant

$$(4) \qquad \psi = f_{hk}\,\dot{\sigma}_{hk} \qquad (\text{vitesse de charge}).$$

Les $L_{ij,hk}$ sont les compliances élastiques, pourvues des trois symétries :

$$(5) \qquad L_{ij,hk} = L_{ji,hk} = L_{ij,kh} = L_{hk,ij},$$

$g(\sigma_{pq})$ est positif, f_{ij} désigne la dérivée partielle $\partial f/\partial \sigma_{ij}$ du potentiel plastique $f(\sigma_{ij})$. On suppose que ce potentiel ne dépend que du déviateur des contraintes c'est-à-dire que $\sum_i f_{ii} = 0$.

L'indice 0 étant relatif à la région en avant, l'indice 1 à la région en arrière de l'onde, on a toujours $\psi_0 \geqq 0$. Si $\psi_1 > 0$ on a une onde de charge, si $\psi_1 < 0$ on a une onde de décharge. Pour traiter simultanément les deux cas, nous poserons $\psi_1 = \varkappa \psi_0$ et considérerons $\varkappa$ comme donné. Des équations (2) ou (3) appliquées en avant et en arrière de l'onde on déduit alors, $[\varphi]$ désignant la discontinuité $\varphi_1 - \varphi_0$ d'une grandeur φ :

$$(6) \qquad [v_{ij}] = L_{ij,hk}[\dot{\sigma}_{hk}] - \varepsilon g f_{ij}\,\psi_0, \qquad \text{avec} \quad \varepsilon = \begin{cases} 1 - \varkappa & \text{si} \quad \varkappa > 0, \\ 1 & \text{si} \quad \varkappa < 0. \end{cases}$$

D'autre part

$$(7) \qquad [\psi] = (\varkappa - 1)\,\psi_0 = f_{hk}[\dot{\sigma}_{hk}].$$

L'équation (6) s'écrit donc

(8) $$[\dot{v}_{ij}] = M_{ij,hk}[\dot{\sigma}_{hk}],$$

en posant

$$M_{ij,hk} = L_{ij,hk} + \frac{\varepsilon g}{1-\varkappa} f_{ij} f_{hk}.$$

Or $f_{ij} f_{hk}$ possède les trois symétries de $L_{ij,hk}$, donc aussi $M_{ij,hk}$. De plus t_{ij} désignant un tenseur symétrique quelconque, l'expression

(9) $$M_{ij,hk}\, t_{ij}\, t_{hk} = L_{ij,hk}\, t_{ij}\, t_{hk} + \frac{\varepsilon g}{1-\varkappa}(f_{ij}\, t_{ij})^2$$

est une forme quadratique positive des variables t_{ij}. Donc le tenseur M possède toutes les propriétés du tenseur des compliances L. Il en résulte qu'on doit trouver, comme pour un milieu élastique anisotrope, pour chaque direction de la normale à l'onde, trois célérités et trois directions de polarisation rectangulaires.

Effectivement en résolvant (6), (7), (8) par rapport aux $\dot{\sigma}_{ij}$, on obtient $\lambda_{ij,hk}$ désignant les coefficients d'élasticité :

$$[\dot{\sigma}_{ij}] = \lambda_{ij,hk}([\dot{v}_{hk}] + \varepsilon g f_{hk} \psi_0) = \mu_{ij,hk}[\dot{v}_{hk}],$$

avec

$$\mu_{ij,hk} = \lambda_{ij,hk} - \varepsilon g \frac{\lambda_{ij,pq} f_{pq} \lambda_{hk,rs} f_{rs}}{1-\varkappa+\varepsilon g \lambda_{\mu\nu,\sigma\tau} f_{\mu\nu} f_{\sigma\tau}}.$$

En tenant compte des conditions de compatibilité cinématique pour exprimer $[\partial\sigma_{ij}/\partial x_j]$, Ω désignant la célérité de l'onde, α_i les cosinus directeurs de sa normale, les équations (1) donnent alors

(10) $$B_{ik}[\gamma_k] = \rho\Omega^2[\gamma_i],$$

en posant

$$B_{ik} = \lambda_{ij,hk}\alpha_j \alpha_h - r a_i a_k,$$

$$r = \frac{\varepsilon g}{1-\varkappa+\varepsilon g \lambda_{st,uv} f_{st} f_{uv}}, \qquad a_i = \lambda_{il,mn} f_{mn} \alpha_l.$$

Les quantités $\rho\Omega^2$ sont d'après (10) les valeurs propres S de la matrice B et les $[\vec{\gamma}]$ les vecteurs propres correspondants.

La matrice B est symétrique d'après les symétries de $\lambda_{ij,hk}$ Pour $r = 0$ elle se réduit à la matrice $A_{ik} = \lambda_{ij,hk}\, \alpha_j\, \alpha_h$ qui intervient dans le cas des ondes élastiques. Enfin puisque l'expression (9) est positive, il en est de même de la forme quadratique $B_{ik}\, x_i\, x_k = \mu_{ij,hk}\, \alpha_j\, x_i\, \alpha_h\, x_k$, donc les trois valeurs propres de B sont positives, d'où la propriété énoncée.

Prenons maintenant comme axes les directions propres de A et soit $A_1 \geqq A_2 \geqq A_3$ les trois valeurs propres de A. L'équation en S de B s'écrit

$$F(S) \equiv (A_1 - S)(A_2 - S)(A_3 - S) \\ - r[a_1^2(A_2 - S)(A_3 - S) + a_2^2(A_3 - S)(A_1 - S) + a_3^2(A_1 - S)(A_2 - S)] = 0,$$

r étant positif :

(11) $$F(A_1) \leqq 0, \qquad F(A_2) \geqq 0, \qquad F(A_3) \leqq 0,$$

d'où

$$0 \leqq S_3 \leqq A_3 \leqq S_2 \leqq A_2 \leqq S_1 \leqq A_1.$$

Dans le cas des ondes de charge ($\varepsilon = 1 - \varkappa$) $r = r_1$ est indépendant de $\varkappa$, donc aussi les célérités et les vecteurs propres $[\vec{\gamma}]$.

Il n'en est pas de même dans le cas des ondes de décharge où $\varepsilon = 1$, $r = r_2(\varkappa) \leqq r_1$. En désignant par $F_1(S)$ et $F_2(S)$ les expressions de $F(S)$ pour $r = r_1$ et $r = r_2$, on a

$$r_1 F_2(S) - r_2 F_1(S) = (r_1 - r_2)(A_1 - S)(A_2 - S)(A_3 - S).$$

Donc, si $A'_1 \geqq A_2 \geqq A'_3$ sont les trois racines de $F_1(S)$:

$$F_2(A'_1) \geqq 0, \qquad F_2(A'_2) \leqq 0, \qquad F_2(A'_3) \geqq 0,$$

alors que

$$F_2(A_1) \leqq 0, \qquad F_2(A_2) \geqq 0, \qquad F_2(A_3) \leqq 0.$$

Ces inégalités montrent que les racines S_i de $F_2(S)$, fonctions de $\varkappa$, sont telles que

$$A'_i \leqq S_i \leqq A_i.$$

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Étude sur maquette des vrilles stationnaires et des sorties de vrille d'un avion à aile delta en fonction du rapport hauteur sur largeur de son fuselage, supposé à sections transversales elliptiques.* Note (*) de MM. **Jean Gobeltz** et **André Martinot-Lagarde**, présentée par M. Joseph Kampé de Fériet.

Des observations statistiques suggèrent une influence primordiale de la forme des sections transversales d'un fuselage d'avion sur les moments antivrille, spécialement pour les vrilles plates et rapides que présentent souvent les avions à aile delta. Une vérification en est faite en soufflerie verticale sur cinq maquettes de même voilure, avec des sections elliptiques, d'allongement variant de 1/2 à 2.

1. Les essais de vrille, que nous avons jusqu'ici faits en soufflerie verticale, et comparés le plus souvent possible à des essais sur avion grandeur, n'étudiant que des cas particuliers posés par l'industrie avec variation simultanée d'un grand nombre de données, nous avaient conduits seulement à quelques résultats de valeur statistique ([1]), ([2]). Les essais présentés ici ont été faits en faisant varier un seul paramètre.

2. Étudier la vrille d'un avion est déterminer, dans l'espace des points représentant la configuration des gouvernes, le domaine des vrilles stationnaires et celui des sorties de vrille acceptables. Les domaines cherchés dépendent des données dynamiques (masse, coordonnées du centre d'inertie, ellipsoïde principal d'inertie) et des données géométriques (forme de l'avion, spécialement forme de ses gouvernes). En particulier pour des avions à ailes droites et à fuselage court vers l'avant, Krüger ([3]) a comparé les moments antivrille de fuselages à parties arrière de formes différentes, Neihouse ([4]) a défini un paramètre caractérisant comment la gouverne de direction devient moins efficace du fait qu'elle est masquée. Pour des avions à fuselage long vers l'avant, Stone et Klimar ([5]) ont étudié l'influence des moments d'inertie.

3. Nous avons choisi comme variable un paramètre de forme des sections du fuselage, guidés par les remarques suivantes : *a.* des vrilles à rotation rapide et plates (l'axe longitudinal Ox_1 presque l'horizontal) sont observées, parmi les prototypes des cinq dernières années, pour des avions à voilures très différentes (ailes droites, en flèche, ou delta); *b.* des avions de voilures et de répartitions de masses voisines, avec fuselages longs, mais de sections différentes, font des vrilles d'attitude voisine, mais de vitesses de rotation très différentes et leurs aptitudes à sortir de vrille diffèrent beaucoup; *c.* l'adjonction de petites surfaces supplémentaires sous l'avant du fuselage, parallèles à Ox_1, est souvent très efficace pour diminuer la vitesse de rotation des vrilles plates et rapides et pour rendre la sortie de vrille acceptable.

4. Une maquette a été construite; elle représente au 1/22 un avion delta, sans empennage horizontal, dont la corde centrale de l'aile est $l = 7,7$ m et la flèche de bord d'attaque 60°. Il y a cinq fuselages interchangeables, de même longueur $1,75\,l$; leur plan de symétrie horizontal est confondu avec le plan des cordes de l'aile. Les moments d'inertie sont les mêmes, avec $\sum mx_1^2 = 4\sum my_1^2$ (l'axe Oy_1 suivant l'envergure).

Les couples du fuselage sont des ellipses; à chaque abscisse *les grands axes des ellipses* sont égaux. Le seul paramètre variable d'un fuselage à l'autre est le rapport des axes verticaux aux axes horizontaux.

Fuselage n°...	(1).	(2).	(3).	(4).	(5).
Rapport $\frac{\text{hauteur}}{\text{largeur}}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{4}$	(circulaire)	$\frac{4}{3}$	2

5. Toutes les vrilles stationnaires obtenues sont à attitudes plates, les vitesses de rotation décroissent de (1) à (2) puis à (3); les fuselages (4) et (5) ne permettent aucune vrille stationnaire.

Les caractéristiques (valeurs ou intervalles) des vrilles stationnaires moyennes sont, à l'échelle de l'avion :

Fuselage n°...	(1).	(2).	(3).	(4) et (5).	Unités.
Assiette longitudinale...	0, +5	5	12	(Aucune vrille stationnaire)	Degré
Assiette transversale	−5, +5	−8, +8	−12, +12		»
Durée d'un tour........	1,8	1,9	3		Seconde
Rayon de vrille.........	0,8	0,6	1,2		Mètre
Vitesse de descente.....	75	80	80		Mètre par seconde
Cap relatif............	180 ± 45	−45, +45	−90, +90		Degré

De ces valeurs, et en particulier de celles du cap relatif (angle entre la projection horizontale de l'axe longitudinal, orienté vers l'avant, et le rayon de vrille) on peut tirer l'angle entre la force aérodynamique et l'axe normal Oz_1. Pour (1) la force aérodynamique est inclinée vers l'arrière et elle fait un angle $\varphi = 50°$ avec Oz_1; pour (2) et (3) elle est inclinée vers l'avant et $\varphi = 25°$ pour (2), $\varphi = 15°$ pour (3). Une simplification usuelle, qui consiste à considérer que dans une vrille la force aérodynamique est normale au plan $Ox_1\,y_1$, n'est donc pas valable en ce cas.

6. La *gouverne de direction* est inefficace pour les cinq fuselages.

7. La *gouverne de profondeur* n'est jamais capable de faire passer à elle seule d'une vrille stationnaire à une sortie de vrille acceptable (à savoir une sortie en deux tours au plus pour le type d'avion considéré). De (1) à (2) et à (3), on constate une inversion dans l'effet de la profondeur : pour (1), si la profondeur passe de « à cabrer » à « à piquer », la vrille stationnaire s'établit plus vite et la vitesse de rotation atteinte est plus grande; pour (2) la profondeur a peu d'effet; pour (3) la vrille stationnaire est nettement favorisée par la position « à cabrer ».

8. La *gouverne de gauchissement* (ailerons), — la plus efficace, — n'est cependant jamais capable à elle seule de faire passer d'une vrille stationnaire plate et très rapide à une sortie de vrille acceptable.

Pour le fuselage (1), ailerons *contre*, les vrilles sont stationnaires, très plates et très rapides, quelle que soit la position de la profondeur; ailerons *neutres* les vrilles sont stationnaires, plates et rapides; ailerons *avec* on observe des vrilles très lentement instables.

Pour le fuselage (2), ailerons *contre*, les vrilles sont stationnaires, plates et rapides, quelle que soit la position de la profondeur; ailerons *neutres* les vrilles sont très lentement instables ou presque stationnaires; ailerons *avec*, les vrilles sont lentement instables et peuvent cesser sur agitations.

Pour (3), les différences avec (2) sont plus marquées que celles de (2) avec (1). Ailerons *contre*, les vrilles sont stationnaires et plates; elles sont assez rapides profondeur à cabrer, et beaucoup plus lentes profondeur à piquer; ailerons *neutres*, les vrilles cessent sur agitations; ailerons *avec*, on observe des sorties de vrille.

Pour (4), on peut au plus, ailerons *contre*, observer quelques tours d'une vrille instable et agitée.

Pour (5), on observe un refus de faire une vrille quelconque, même ailerons *contre*.

Le gauchissement conserve toujours le même sens d'action; on observe pour lui un décalage progressif des résultats; les formes extrêmes essayées sont assez différentes, pour qu'aucune configuration de (1) ne donne un résultat identique à aucune configuration de (5).

9. Les *sorties de vrille* de (1), (2) et (3) se font ailerons *avec*, celles de (1) et (2) profondeur à cabrer, celles de (3) profondeur à piquer. La sortie de (3) a seule une durée acceptable.

(*) Séance du 5 avril 1961.

(1) J. GOBELTZ, *Ier Congrès international des Industries aéronautiques*, Paris, 1948; 80e *Congrès des Sociétés Savantes*, Lille, 1955, p. 31-40.

(2) A. MARTINOT-LAGARDE, *De Ingenieur*, no 5, *Luchtvaarttechnick*, 2, 1949; *Technique et Science aéronautiques*, 3, 1953, p. 196-204; *Publ. scient. et tech. Min. Air*, no 353, Paris, 1959, p. 75 à 105.

(3) K. B. KRÜGER, *Ringbuch der Luftfahrttechnik*, 305, 15 mai 1949.

(4) A. I. NEIHOUSE, LICHTENSTEIN, H. JACOB et P. W. PEPOON, *N. A. C. A.*, T.N. 1045, 1946.

(5) R. W. STONE et W. J. KLINAR, *N. A. C. A.*, T. N. 1510, 1948.

PHYSIQUE SOLAIRE. — *Sur un procédé de photographie de la couronne solaire pendant les éclipses totales.* Note (*) de M. **Marius Laffineur**, Mlles **Marie Bloch** et **Marianne Bretz**, présentée par M. André Danjon.

L'observation visuelle d'une éclipse totale de Soleil, avec ou sans l'aide d'instruments d'optique, révèle des détails de structure de la couronne solaire qu'on ne retrouve pas dans les photographies. Ce fait provient de l'importante variation radiale de la brillance coronale : à une distance du limbe égale à un rayon solaire, cette brillance est déjà 100 fois plus petite qu'au bord. L'intervalle des luminations accepté par une émulsion photographique est, exprimé par son logarithme, de l'ordre de 1,6 si l'on utilise la partie linéaire de la caractéristique de la plaque. Par suite, une photographie unique de la couronne ne montre de détails, à contrastes proportionnels, que dans l'intervalle compris entre deux rayons R_1 et R_2 pour lequel les logarithmes des brillances présentent une différence égale à 1,6. Pratiquement, si l'on se propose par exemple d'obtenir des détails à partir de 1,03 rayon solaire, la photographie sera sûrement sous-exposée au-delà de 1,6 rayon. De même, si le cliché montre la pointe d'un jet à 5 rayons, il montrera également une région blanche surexposée au-dessous de 3,8 rayons.

L'œil, au contraire, par son délicat mécanisme physiologique d'adaptation, perçoit les détails dans un bien plus large intervalle; c'est pourquoi les dessins de la couronne, bien que moins exacts, sont plus détaillés que les photographies.

Connaissant statistiquement la variation radiale de la brillance coronale d'après les tables expérimentales, on peut se proposer de réduire par un artifice instrumental l'intervalle des brillances dans une image étendue de la couronne fournie par un objectif photographique. Deux méthodes principales peuvent être envisagées :

a. à temps de pose constant, centrer sur l'image un « coin » absorbant à symétrie circulaire disposé contre la surface sensible. Un tel coin pourrait être réalisé par la méthode de Goldberg;

b. à temps de pose variable, on dispose un diaphragme tournant rapidement, centré également sur le centre de l'image solaire et découpé suivant une courbe polaire calculée empiriquement en partant des données statistiques sur la brillance coronale et de l'intervalle des luminations adapté aux propriétés de la couche sensible utilisée.

Pour une première expérience c'est cette seconde méthode, précise et rapide qui a été choisie et mise en œuvre par l'un de nous lors de la mission d'observation du Bureau des Longitudes du 3 juin 1954 (Suède). A cette époque, des nuages ont empêché les observations optiques. L'expérience a été renouvelée à l'Observatoire de Haute-Provence au cours de l'éclipse

totale de Soleil du 15 février 1961; deux clichés ont pu être obtenus. Ces documents, en cours de réduction par les procédés de la photométrie photographique, montrent au premier coup d'œil des détails très représentatifs de la structure coronale; on y distingue tout à la fois les protubérances et des jets coronaux de 4,4 rayons solaires. Les jets polaires Nord peuvent être suivis et mesurés jusqu'à 1,5 rayon. A la position 55° (Est) du pôle solaire une région sombre, de forme elliptique bien délimitée, entoure une protubérance. La structure apparente en arches des jets coronaux peut être suivie jusqu'à 1,2 rayon autour de la grande protubérance située à 302°.

Cette méthode ou ses dérivées mérite à notre avis d'être utilisée couramment pour l'observation, non seulement des éclipses habituelles, mais aussi comme complément de l'emploi du coronographe Lyot dans les satellites artificiels.

(*) Séance du 5 avril 1961.

(*Institut d'Astrophysique, Paris.*)

ASTROPHYSIQUE. — *La quatrième période de* RR Lyræ. Note (*) de Mlle **Anne-Marie Fringant**, présentée par M. André Danjon.

L'effet de période secondaire et tertiaire varie en amplitude. Cette variation est périodique, avec une période de 6 200 cycles primaires, soit 3 500 jours.

Dans une Note précédente (1), nous avons montré que la période primaire P_0 de *RR Lyræ* était soumise à deux variations : 1° une variation aléatoire qui faisait l'objet de la Note; 2° une variation périodique : la période secondaire, égale à 72 P_0. Sur la première figure nous avions tracé les courbes-limites entre lesquelles la période secondaire fait varier les phases des milieux de montée. Ces lignes ont été tracées distantes de 0,048 P_0. Cette valeur a été obtenue par Walraven en 1947 (2) sur une moyenne de plusieurs cycles secondaires, ce qui élimine l'effet de troisième période (égale à 3 cycles secondaires ou 216 cycles primaires) qui fait osciller l'effet de période secondaire autour de 0,048 P_0 : entre 0,035 et 0,055 P_0 environ.

Il existe un phénomène de même nature dont l'effet est plus grand et qui est déjà visible sur la figure de la Note (1) : à certaines époques les points sont tous à l'intérieur de la zone délimitée par les deux courbes ($E \sim$ 10 000, 17 000, 24 000 et 35 000), à d'autres époques les points dépassent largement cette zone ($E \sim$ 8 000, 14 000 et 25 000). En supposant qu'il existe un autre minimum vers 30 000 et un autre maximum vers 20 000, on peut se demander si le phénomène est périodique. Dans cette hypothèse la période (la quatrième), serait de l'ordre de 6 000 P_0.

Après correction de la variation aléatoire de période primaire puis superposition de plusieurs cycles secondaires pour éliminer l'effet de période tertiaire, les amplitudes du phénomène observé sont mesurées pour chaque année de 1899 à 1953 et les phases calculées pour chacune de ces années par une formule

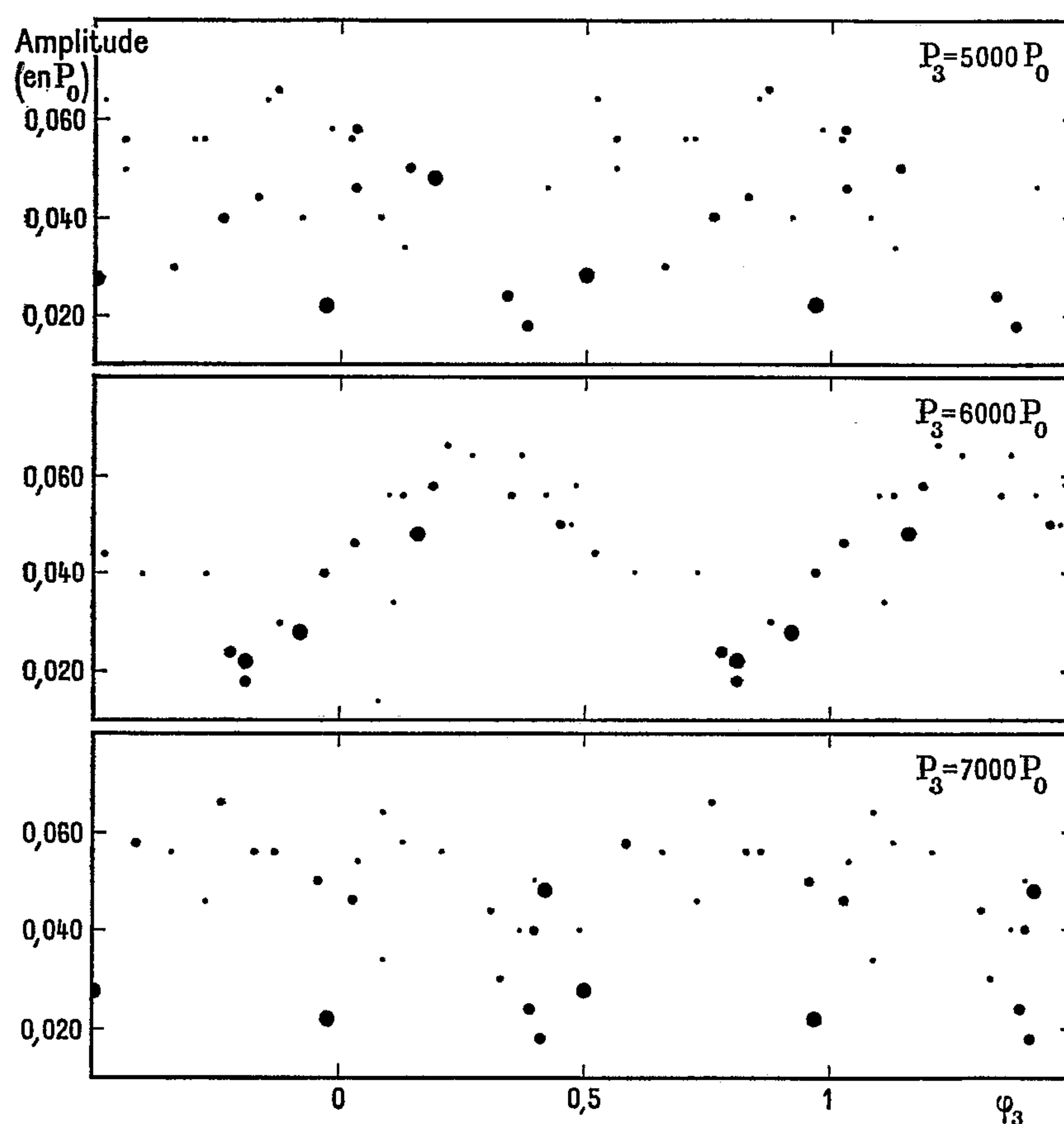
$$\text{E moyen de l'année} = O + P_3(E_3 + \varphi_3),$$

où P_3 est la valeur de la quatrième période, O une époque-origine arbitrairement choisie, E_3 le nombre entier de quatrièmes cycles écoulés depuis cette origine, φ_3 la fraction de quatrième cycle écoulée depuis l'instant $O + P_3E_3$. Si le phénomène est périodique de période P_3, il aura la même amplitude pour des φ_3 égaux. Portons sur un graphique les amplitudes mesurées en fonction des φ_3 calculés. La figure montre les graphiques obtenus dans les hypothèses $P_3 = 5\,000\,P_0$, $6\,000\,P_0$ et $7\,000\,P_0$. Tandis que les points sont dispersés dans tout le plan des graphiques 5 000 P_0 et 7 000 P_0, ils se trouvent très localisés dans le graphique 6 000 P_0.

Le phénomène est donc périodique. Après divers essais on adopte la valeur

$$P_3 = 6\,200\,P_0 \pm 200\,P_0 = 3\,500 \text{ jours} \pm 120 \text{ jours} = 9{,}6 \text{ ans} \pm 0{,}3 \text{ an.}$$

En 1956, Detre ([3]) signale avoir trouvé un terme périodique de 4 000 jours dans ses observations des 15 dernières années. Il semble l'avoir obtenu



Recherche de la quatrième période.

Le diamètre des points est proportionnel au poids de la mesure.
Pour les gros points l'effet de période tertiaire est certainement éliminé.

par un procédé différent (comparaison de graphiques obtenus pour les milieux de montée et autres points caractéristiques de la courbe de lumière). Il s'agit probablement de la même période mais étudiée à partir de deux effets différents du phénomène.

(*) Séance du 5 avril 1961.
([1]) A. M. Fringant, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3121.
([2]) Th. Walraven, *B. A. N.*, 11, 1949, p. 17.
([3]) L. Detre, *Vistas in Astronomy*, 2, 1956, p. 1162.

(Institut d'Astrophysique, Paris.)

GÉOGRAPHIE-NAVIGATION. — *Quelques précisions sur les « Roches Salamanca » (Kerguelen).* Note (*) de M. **Robert Genty**, transmise par M. Donatien Cot.

Dans le courant de l'année 1850, les officiers du voilier britannique *Salamanca*, eurent l'occasion de reconnaître dans les parages Sud de l'île de Kerguelen, la présence de rochers qu'ils nommèrent « Roches Salamanca ». En fait, les cartes de l'Amirauté britannique de l'époque représentant la grande Terre Australe appelée souvent alors île de la Désolation, portaient bien l'indication de ces roches mais avec la réserve : « Existence douteuse ».

Cette réserve devait faire place à la suppression pure et simple de toute mention cartographique les concernant après le voyage scientifique du *Challenger* en 1874. En effet, l'État-Major de ce navire particulièrement bien équipé cependant, ne repéra pas le banc de roches.

Il fallut attendre l'an 1913 pour que le Commandant Loranchet, à bord du petit bateau à voile français *La Curieuse*, retrouve en quelque sorte les « Roches Salamanca » et les place sur la carte, avec les moyens relativement rudimentaires dont il disposait. Il qualifia d'ailleurs lui-même de « position douteuse » leurs coordonnées géographiques ainsi mesurées.

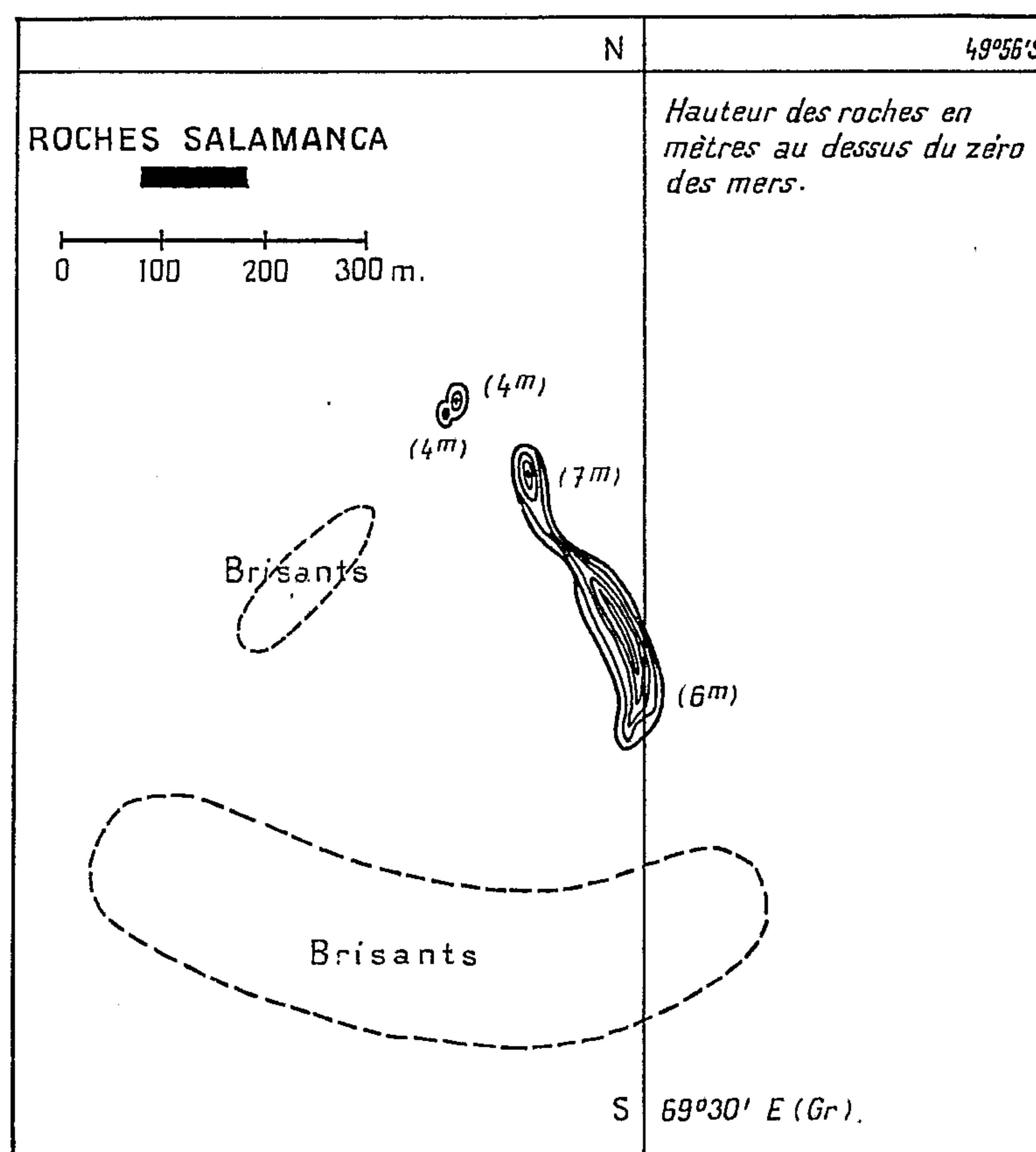
Le *Bougainville*, aviso de la Marine Nationale entreprit en 1939 une expédition scientifique dans les Terres Australes Françaises, qui permit de préciser la valeur de ces coordonnées, soit

$$\varphi = 49°55',4\ \text{S}, \qquad G = 69°28',6\ \text{E (Gr.)}.$$

Cependant, malgré les voyages maritimes de plus en plus fréquents dans les eaux de Kerguelen, on n'entendit plus parler des « Roches Salamanca ». Aussi bien les *Instructions Nautiques* disent, page 402, premier alinéa du chapitre (*Ilots et dangers du large*) : Les rochers Salamanca à environ 18 milles dans le Sud de la presqu'île Gallieni... ne sont placés qu'approximativement sur les cartes.

L'ensemble de ces considérations conduisit le Commandant Loranchet à demander au cours de l'été 1957 à l'auteur de cette Note, de profiter de son voyage à Kerguelen au mois de novembre suivant à bord du *M. S. Gallieni* pour tenter de faire définitivement la lumière sur cette question. Ce navire, venant de l'archipel des Crozet, atteignit les parages Sud de Kerguelen le 14 novembre 1957 vers $4^{h}00$ du matin (heure du fuseau de Kerguelen). A $5^{h}00$ il mit le cap au 121 pour passer légèrement au Nord de la position des « Roches Salamanca » telle qu'elle est indiquée sur la carte 5748 du Service Central Hydrographique de la Marine. Le temps

était spécialement beau avec de grandes étendues de ciel clair. La mer était absolument plate. Le contact radar était constamment maintenu avec la côte Sud de Kerguelen. La navigation du *Gallieni* avait été particulièrement soignée. Vers 6h00, on aperçut des roches et des brisants, loin devant et légèrement à tribord. La position du *Gallieni* fut alors précisée



à nouveau et les photographies suivantes furent prises entre 6h30 et 7h00, alors que le sondeur indiquait 175 m de profondeur :

— trois photos à une distance radar de 1,5 mille marin des roches, dans l'azimut 170, navire route au 121;

— une photo : à 6h45, dans le 180, le navire se déroute à cet instant pour passer du cap 121 au cap 66 afin de se diriger vers la passe Royale;

— une photo : dans le 220, navire route au 66;

— une photo : dans le 230, navire route au 66.

L'appareil photographique employé était un altiphot de l'Armée de l'Air française, dont la distance focale est de 200 mm.

Une construction graphique élémentaire dictée par les données ci-dessus a permis de définir la position de points caractéristiques du plateau rocheux,

en particulier celle du sommet le plus élevé qu'on pourra considérer en première approximation comme le point de référence du banc de roches. Les coordonnées géographiques de ce point sont :

$$\varphi = 49^\circ 56',2\ \mathrm{S}, \qquad G = 69^\circ 29',8\ \mathrm{E\ (Gr.)}.$$

Ces nombres sont donnés à 1/10e de minute d'arc près, marge de précision dans laquelle s'inscrit d'ailleurs les mesures radar faites à 100 m près. Une restitution approchée des six photos basée sur le point de référence donne l'image ci-dessous de la répartition des roches et des brisants.

(*) Séance du 27 mars 1961.

CHRONOMÉTRIE HERTZIENNE. — *Variation diurne de la durée de trajet des ondes myriamétriques.* Note (*) de MM. **Bernard Decaux** et **André Gabry**, présentée par M. André Danjon.

L'enregistrement continu de la phase des émissions de fréquences étalon de Rugby (GBR) et Panama (NBA) met en évidence une variation entre la nuit et le jour, fonction de la distance. Les variations au lever et au coucher du Soleil ont une allure caractéristique; divers phénomènes géophysiques récents ont produit des perturbations remarquables.

Nous enregistrons en permanence depuis deux ans la phase des ondes reçues de l'émetteur de Rugby (GBR) sur 16 kHz dans le but de comparer notre étalon atomique de fréquence à jet de césium « atomichron » à ceux des laboratoires des autres pays (1). Depuis la mise en service permanente de l'émetteur de Panama sur 18 kHz en juillet 1960, nous enregistrons également sa phase. Ces mesures sont effectuées par rapport à un oscillateur étalon à quartz lui-même comparé deux fois par jour à l'atomichron. Il est ainsi possible de suivre avec une grande sensibilité les variations de la phase des ondes reçues (c'est-à-dire de la durée de leur trajet) et d'étudier l'influence des conditions de propagation, en particulier en fonction de l'heure; il est facile de lire sur les enregistrements des décalages de phase représentant 1 μs dans la durée du trajet des ondes. Ces études ont une très grande importance, non seulement pour la comparaison des étalons atomiques, mais aussi dans tous les domaines où intervient cette durée de trajet, en particulier pour la transmission de repères de temps de très haute précision, ou pour les systèmes de radionavigation et radioguidage à grande distance utilisant des comparaisons de phase.

Les courbes représentant les variations de phase sont évidemment légèrement différentes d'un jour à l'autre, mais il est possible de tracer des courbes moyennes montrant l'évolution diurne de la phase dans les conditions les plus courantes. La figure 1 représente ces courbes moyennes pour les émissions de Rugby et Panama reçues à Bagneux; les remarques suivantes peuvent être faites à leur sujet. D'une façon générale la durée d'un trajet de nuit est plus longue que celle d'un trajet de jour; la différence entre ces deux valeurs est en moyenne de l'ordre de 10 μs pour Rugby et 70 μs pour Panama; elle peut évoluer légèrement avec les saisons. Le passage d'une valeur à l'autre au lever et au coucher du Soleil s'effectue par des variations plus ou moins agitées et souvent non continues. Il faut d'abord souligner que le lever du Soleil (ou son coucher) a lieu pratiquement à la même heure à Bagneux et à Rugby, mais qu'entre Bagneux et Panama il existe un décalage d'environ 5 h 30 m; les phénomènes transitoires sont donc étalés sur cette durée. Un fait remarquable est leur manque

de symétrie; au lever du Soleil, il se produit pour Rugby une variation brutale et alternée de la durée du trajet, alors que le retour à la valeur de nuit est progressif. De même, au lever du Soleil, la durée de trajet des ondes provenant de Panama diminue par quatre ou cinq bonds, souvent marqués par des retours en arrière; au contraire, ces bonds sont rares au coucher du Soleil.

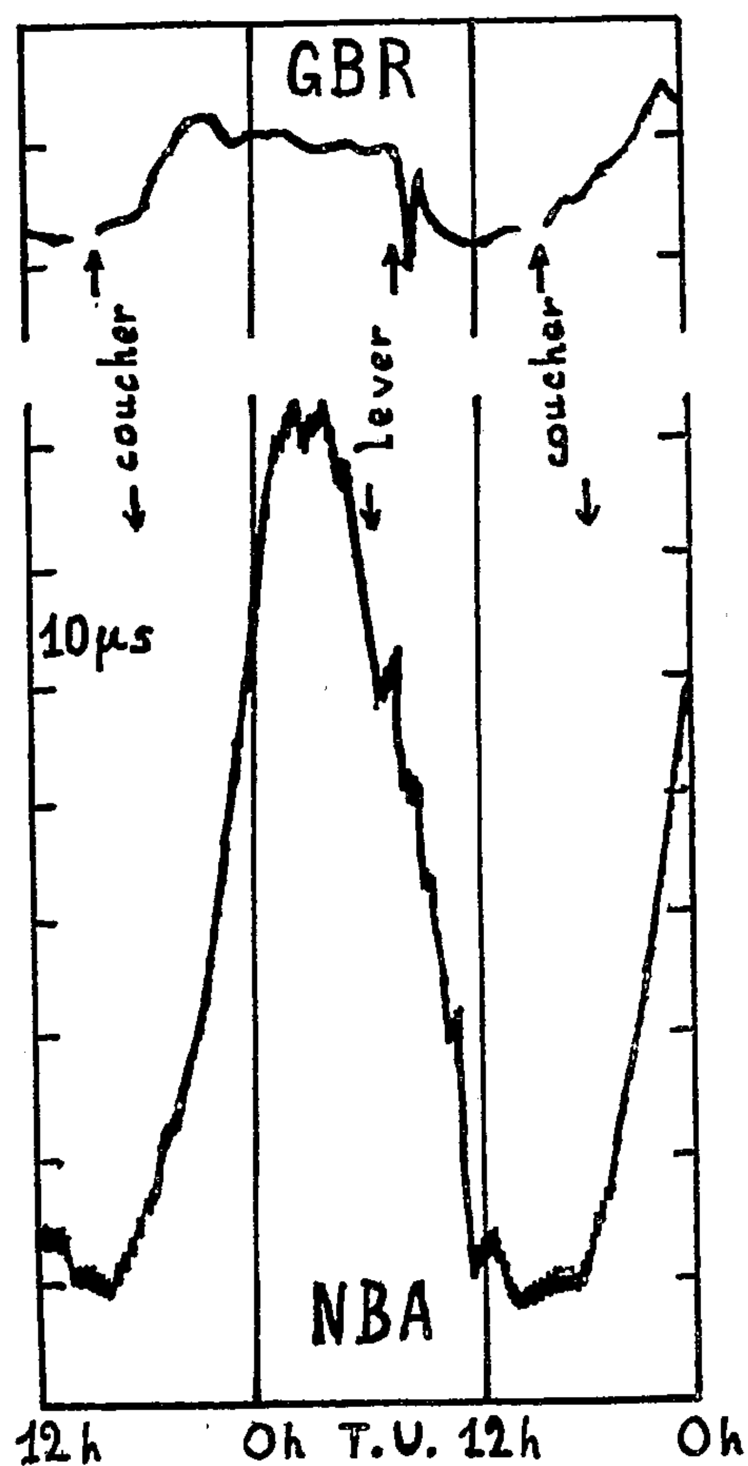


Fig. 1.

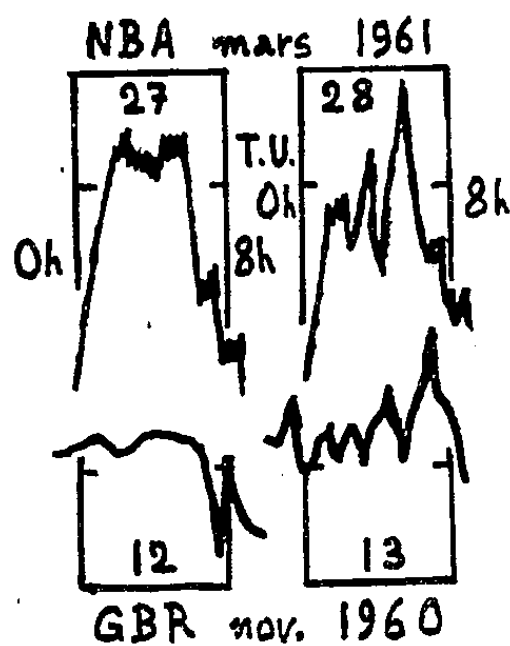


Fig. 2.

Il est intéressant d'examiner comment l'amplitude de la variation de durée de trajet entre la nuit et le jour change en fonction de la distance séparant l'émetteur du récepteur. Cette amplitude a déjà été étudiée et estimée pratiquement proportionnelle à la distance lorsque celle-ci dépasse environ 3 000 km (²). Les valeurs obtenues pour Panama à Bagneux, 70 μs pour 8 700 km, ainsi qu'à la Turbie (Alpes-Maritimes), 75 μs pour 9 200 km, comparées à celle qui a été déterminée à Cambridge (Massachusetts), 30 μs pour 3 800 km, sont à peu près en accord avec cette proportionnalité. Pour les distances moyennes comme celle de Rugby à Paris, 10 μs 460 km, ou Rugby à la Turbie, 20 μs 1200 km, la combinaison de l'onde directe et de l'onde ionosphérique introduit des complications.

Les perturbations ionosphériques causées par les éruptions solaires influent naturellement sur la durée de trajet des ondes myriamétriques ([3]). Nous avons pu observer ces phénomènes lors de la perturbation du 12 novembre 1960 (qui produisit une aurore polaire visible à Paris) et des jours suivants, ainsi que lors de la récente perturbation commencée le 26 mars 1961. Le 16 novembre entre 8 h et 13 h T.U. s'est produite une diminution anormale de la durée de trajet pour Rugby (GBR) atteignant 15 μs. De 10 h à 12 h T.U. le 26 mars, la durée du même trajet a été diminuée d'environ 40 μs, le début et la fin du phénomène étant brusques; en même temps la durée de trajet pour Panama (NBA) a été également diminuée, d'environ 30 μs, mais le retour à la normale a été graduel. Le 13 novembre, entre minuit et le lever du Soleil, la durée pour GBR a subi plusieurs variations alternées à la cadence d'environ 2 h. Le 28 mars, pendant la même période, NBA a présenté des variations dont l'allure et la cadence étaient analogues à celles du 13 novembre. La figure 2 montre cette similitude.

L'éclipse totale de Soleil du 15 février 1961 nous a permis de comparer les conditions particulières de propagation qui en résultaient avec les conditions normales. Une prochaine publication rendra compte de ces expériences.

(*) Séance du 5 avril 1961.

(1) B. Decaux et A. Gabry, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2165.

(2) J. R. Wait, *Proc. Inst. Radio Engrs*, 47, 1959, p. 998.

(3) J. A. Pierce, *J. Geophys. Res.*, 61, 1956, p. 475.

(Centre National d'Études des Télécommunications, Département Fréquences, Bagneux.)

THERMOCINÉTIQUE. — *Sur quelques complications possibles dans les phénomènes de conduction de la chaleur.* Note de M. **Pierre Vernotte**, présentée par M. Gustave Ribaud.

1. Reprenant des recherches inaugurées par deux Notes anciennes (1), nous avons indiqué dans une Note plus récente (2), puis discuté dans deux nouvelles Notes (3), le remplacement nécessaire de l'ancienne équation de la chaleur par une équation de type dit « des télégraphistes »; équation imposée par l'*inertie* que confère forcément au phénomène de conduction le processus mécanique explicité par la théorie cinétique; C. Cattaneo avait déjà proposé la même équation obtenue, mais seulement dans le cas des gaz, en conséquence d'une deuxième approximation de la théorie de Maxwell. En fait, nous pensons qu'une considération qualitative, en elle-même incontestable, est momentanément préférable, dans son imprécision, à un mécanisme trop bien défini se prêtant difficilement à une théorie rigoureuse (dans le calcul complétant celui de Maxwell, on ne tenait compte que de la vitesse prépondérante des molécules, et l'on ne prêtait pas attention au trouble apporté par le flux de chaleur à la distribution maxwellienne des vitesses).

La nouvelle équation s'écrit, τ étant une constante de temps très courte :

$$\lambda T_{xx} = c\rho T_t + \tau c\rho T_{tt},$$

la loi de Fourier étant remplacée par la loi, introduisant l'inertie

$$-\lambda T_x = \varphi + \tau\varphi_t.$$

Imaginons donc qu'un flux calorique, de densité φ_0, tombe sur un conducteur en repos thermique. A la surface de séparation, la densité de flux a la valeur constante φ_0, donc $(T_x)_0$ a la valeur imposée φ_0/λ. A l'intérieur du solide, près de la surface, φ était nul initialement et tendait à égaler φ_0; φ_t a donc une valeur importante, et φ, différence de φ_0 et de $\tau\varphi_t$, est nettement plus faible que ne le prévoyait l'ancienne théorie; et, à cause de la conservation de la chaleur, ces régions devront par suite connaître un échauffement exceptionnel. Il est vrai que ce phénomène serait sans portée pratique, son ampleur devant être en rapport avec la petitesse de τ, et sa durée, éphémère.

2. Mais si le conducteur reçoit un *rayonnement*, il en va tout autrement. L'énergie arrive sous forme électromagnétique, et c'est l'*absorption* par la matière conductrice qui la transforme en énergie thermique, laquelle est seule soumise à l'équation de la conduction. Voici comment on peut se représenter les choses :

Le coefficient k d'absorption étant fini, on considérerait que le flux énergétique, de densité φ_0, ne serait saisi que par certaines molécules

absorbantes, lesquelles prennent ce que peut capter, sur le front d'onde, leur section efficace. Et bien entendu, ces molécules sont seules à participer au phénomène de conduction, comme étant seules porteuses de chaleur. La conductivité λ serait donc, en chaque point, proportionnelle au taux d'énergie absorbée à la profondeur x, soit $(1 - e^{-kx})$. On retrouve ainsi, d'un point de vue tout différent, l'idée émise par nous antérieurement [1] d'une conductibilité non établie immédiatement. D'autre part, le mouvement des molécules actives, origine de la conduction, est gêné par la présence des autres. On est ainsi conduit à écrire

$$\lambda = \lambda_0 \frac{1 - e^{-kx}}{1 + a\, e^{-kx}}. \tag{1}$$

Quand l'absorption est totale, on retrouve la valeur λ_0 habituelle.

Cela étant, la chaleur résultant de l'absorption voit son mouvement commandé par l'équation de la chaleur (que nous prenons, bien entendu, sous sa forme ancienne) avec un *second membre* correspondant à une densité dissipée dans la masse et égale à $k\varphi_0\, e^{-kx}$, équation qui s'écrit, en état de régime :

$$\frac{d}{dx}\left(\lambda \frac{dT}{dx}\right) = -\, k\varphi_0 e^{-kx},$$

ce qui s'intègre une première fois, en

$$\lambda T_x = C + \varphi_0 e^{-kx}.$$

Le premier membre devant se réduire à $-\varphi_0$ pour x grand, c'est que la constante C vaut $-\varphi_0$. On écrira donc

$$\lambda T_x = -\varphi_0 (1 - e^{-kx}), \tag{2}$$

et en remplaçant λ par son expression (1), on obtient

$$T_x = -\frac{\varphi_0 (1 + a e^{-kx})}{\lambda_0}. \tag{3}$$

Ce qui veut dire que, sur une faible épaisseur en rapport avec l'opacité du conducteur pour le rayonnement reçu — et ceci fournit un éventuel contrôle expérimental — il y a un notable *accroissement* de température, comme s'il y avait à traverser une pellicule résistante.

Le raisonnement ci-dessus, de caractère quasi *statique*, suppose que le flux incident est faible; il est vraisemblable que l'effet disparaîtrait pour les flux considérables.

(1) *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 43 et 114.
(2) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3154.
(3) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2103; 248, 1959, p. 75.

THERMODYNAMIQUE. — *Détermination de la chaleur et de l'entropie de fusion de la fluorine, par la méthode cryométrique à haute température* (> 1 400° C). Note (*) de M. **François Delbove**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Le but du présent travail fut essentiellement d'étendre le champ d'investigation des études cryométriques à des milieux salins ignés fusibles à des températures non encore atteintes jusqu'à présent.

Pour cela, il nous fallait utiliser un sel à température de fusion nettement plus élevée que celles des autres substances étudiées jusqu'à présent. Nous avons choisi la fluorine CaF_2 dont la température de fusion dépasse 1 400° C.

Les conditions de haute température et l'agressivité du milieu étudié ont nécessité la mise au point préalable d'un appareillage nouveau dont nous parlerons plus en détail dans une autre publication et dont nous ne mentionnerons ici que quelques points essentiels :

a. par suite de l'oxydabilité non négligeable de CaF_2, nous avons travaillé en atmosphère d'argon purifié, moyennant quoi nous n'avons pas observé d'oxydation cryométriquement décelable;

b. les éléments en contact direct avec le bain, à savoir le protège-couple et le creuset, ont été réalisés en platine rhodié à 10 % qui résiste fort bien à l'attaque;

c. comme indicateur thermométrique, nous avons choisi le couple platine rhodié 6 %-platine rhodié 30 % qui est suffisamment sensible et s'est avéré fidèle dans le temps : à cette haute température, il nous a donné des résultats d'une reproductibilité supérieure au 1/10e de degré pendant la durée de plusieurs manipulations;

d. les pièces réfractaires (couvercles) sujettes à un contact éventuel avec le sel ont été réalisées en zircone frittée qui reste inaltérée, contrairement à l'alumine frittée.

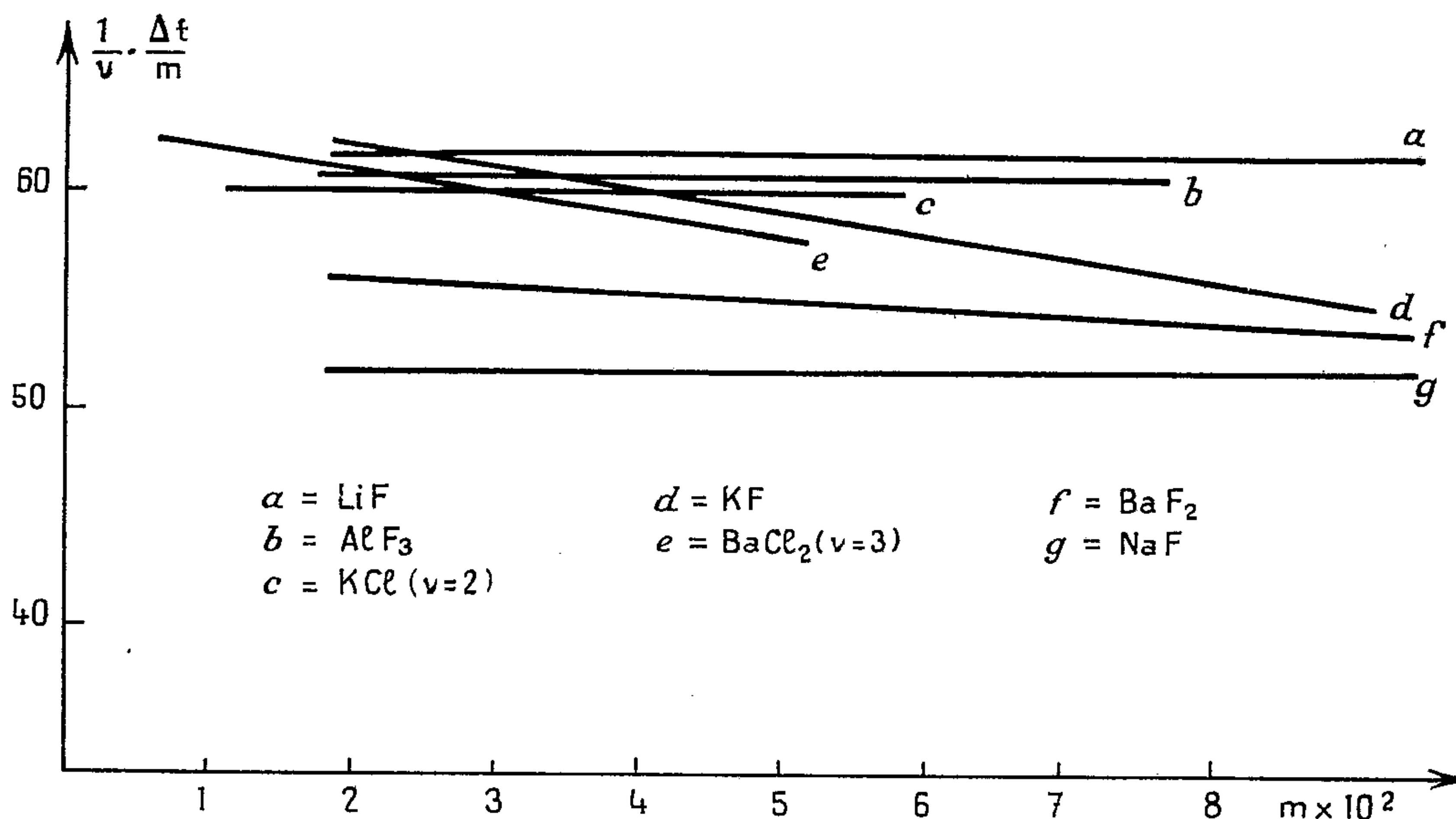
Nous avons utilisé une fluorine pure à 99,4 % avec laquelle nous avons trouvé un point de fusion égal à 1410°C (Bukhalova et Bergmann : 1 411°C; Naylor : 1 418° C) (¹), (²).

Ce sel, qui n'est pas sensiblement volatil jusqu'à 40° au-dessus de son point de fusion (perte en poids d'environ 0,5 % après 5 h de chauffage au-dessus de 1 410° C, ce qui constitue une erreur négligeable), donne de légères et constantes surfusions, de telle sorte que nous avons été amené à prendre, comme température d'apparition du cristal, le dôme de surfusion, dont la reproductibilité était égale ou supérieure au 1/10e de degré.

A cette température élevée, la volatilité du corps dissous, en l'espèce un halogénure alcalin ou alcalino-terreux, ne peut être *a priori* négligée. Nous avons procédé de telle manière et vérifié que :

a. il n'y avait pas de perte de soluté par évaporation au moment de son introduction dans le bain;

b. les solutions ainsi réalisées ne voyaient pas leur concentration changer au cours du temps (stabilité de la température d'apparition du cristal), du moins pour les faibles dilutions; pour les solutions de concentrations plus élevées, nous avons constaté, d'une façon variable d'ailleurs, que les points de fusion remontaient légèrement au cours du temps, probablement par suite d'une volatilisation lente et partielle d'un constituant du bain (?), auquel cas nous cessions d'aller plus loin.



Dans la détermination des chaleurs de fusion, c'est-à-dire plus directement de la valeur : lim $(\Delta t/m)_{m=0}$, il est nécessaire d'avoir une extrapolation à la limite précise, ce qui requiert l'emploi de solutés donnant *a priori* des solutions idéales, c'est-à-dire *pratiquement* une horizontale dans le diagramme de Raoult.

C'est pourquoi nous avons essentiellement utilisé comme corps dissous des halogénures alcalins et alcalino-terreux, car nous estimions *a priori* qu'ils devaient donner de telles solutions, et un clivage total (en solution diluée).

Les résultats obtenus avec les différents halogénures dissous sont représentés sur la figure où :

ν est le nombre de particules étrangères au solvant que donnerait le le corps dissous supposé totalement clivé;

Δt est l'abaissement du point de fusion, en degrés;

m est la molarité du corps dissous.

On peut constater que AlF_3, KCl et LiF donnent, jusqu'aux concentrations étudiées, des horizontales qui fournissent, par extrapolation, une valeur limite de $\Delta t/m$ située entre 60 et 62.

KF et $BaCl_2$ donnent des obliques qu'il est difficile d'extrapoler et dont nous ne tiendrons pas compte.

Les valeurs plus basses obtenues avec BaF_2 et NaF sont, sans doute, dues à la formation de cristaux mixtes avec CaF_2. Pour BaF_2, le fait a été signalé ([3]). Mais pour NaF, il n'en est rien, même dans la littérature récente ([4]). (Il y a peut-être un domaine très étroit de cristaux mixtes qui est resté inaperçu?) Nous n'avons pas non plus tenu compte de ces valeurs, car la valeur maximale est la meilleure.

Si nous prenons comme valeur limite de $(\Delta t/m)$ le nombre 61, et comme température de fusion 1 683° K, nous obtenons, pour L_f et pour S_f, d'après les formules

$$L_f = \frac{M}{1\,000} \frac{RT_f^2}{J\left(\frac{\Delta t}{m}\right)_{m=0}} \quad \text{et} \quad S_f = \frac{L_f}{T_f} = \frac{M}{1\,000} \frac{RT_f}{J\left(\frac{\Delta t}{m}\right)_{m=0}}$$

$$\text{pour 1 mole} \begin{cases} L_f = 7\,250 \pm 350 \text{ cal} & \text{(valeur de l'erreur théorique)}, \\ S_f = 4{,}3 \pm 0{,}2, & \frac{1}{3} S_f \# 1{,}4. \end{cases}$$

En résumé, nous avons établi une technique de cryométrie à des températures non encore atteintes jusqu'à présent, c'est-à-dire que nous sommes arrivé effectivement à estimer des dépressions de température de l'ordre du 1/10e de degré au-dessus de 1400°C.

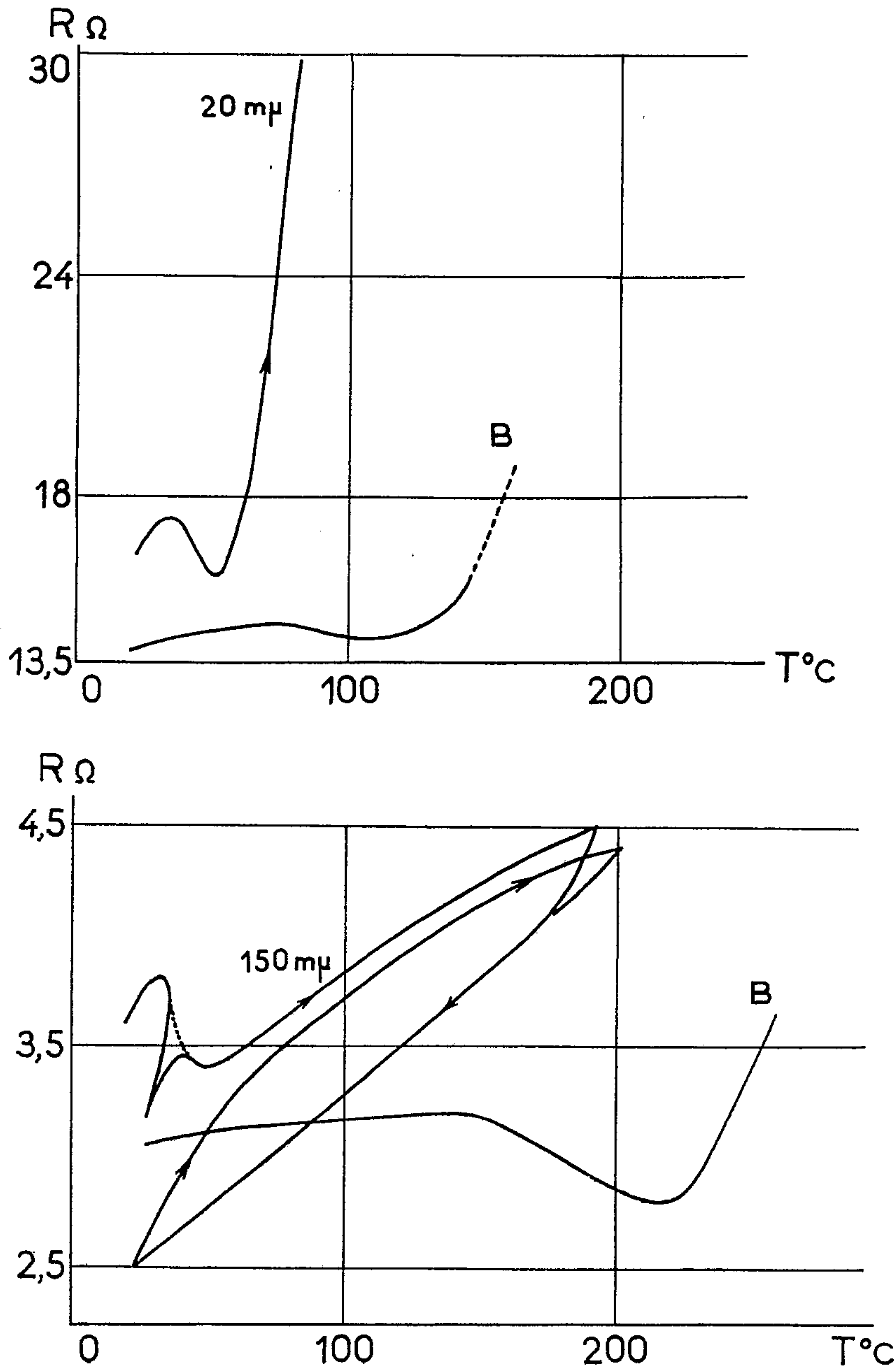
Nous nous sommes servis de cette technique pour déterminer avec une précision satisfaisante la chaleur et l'entropie de fusion de CaF_2.

(*) Séance du 27 mars 1961.

([1]) BUKHALOVA et BERGMANN, *J. Gen. Chim. U. R. S. S.*, 21, 1951, p. 1570.
([2]) NAYLOR, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 150.
([3]) ISHAQUE, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1952, p. 127.
([4]) TUSIDA, MORI et IMAMURA, *J. Soc. Chim. Ind. Japan*, 36, 1933, p. 178.

COUCHES MINCES. — *Au sujet de l'influence de la température sur la résistivité des lames minces d'argent.* Note (*) de MM. **Jean Savornin**, **Albert Donnadieu** et Mme **France Savornin**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Nous avons étudié en fonction de la température les variations de la résistance de lames minces d'argent, déposées sur verre ou sur silice par vaporisation thermique. Les mesures se font dans le vide même où les



lames ont été préparées, après la fin de leur évolution spontanée (c'est-à-dire, 15 à 20 h après leur formation). La vaporisation est faite sur un support à la température ambiante (20 à 25° C).

Les épaisseurs sont mesurées par une méthode chimique (dosage colorimétrique de la quantité d'argent déposé sur une aire connue); elles vont de 20 à 430 mμ.

Toutes les lames, *sans exception*, montrent au cours du premier échauffement un maximum de résistance, suivi d'un minimum, pour des températures toujours comprises entre 20 et 70° C : les figures montrent les courbes obtenues pour deux lames d'épaisseurs 20 et 150 mμ. Pour cette dernière, nous avons arrêté l'échauffement entre le maximum et le minimum de la courbe, refroidi la lame, puis réchauffé de nouveau : nous avons alors retrouvé la branche descendante, peu avant le minimum.

Après le minimum, la résistance augmente régulièrement avec la température, d'autant plus rapidement que la lame est plus fine. Si, après une augmentation modérée de la résistance (lame assez épaisse), on fait diminuer la température, on observe une diminution de la résistance, avec effet d'hystérésis.

Nous avons porté sur les figures, à la même échelle, les courbes (B) obtenues par Braunsfurth (1) sur des lames minces d'argent (préparées par pulvérisation cathodique), qu'il sortait du vide pour y fixer des électrodes : malheureusement, les épaisseurs même approximatives ne sont pas déterminées. On remarque l'anomalie que nous signalons, mais elle occupe un domaine de températures plus élevé et plus étendu.

Signalons que A. Devenyi (2), pour des lames d'argent vaporisées sur un support à — 130° C, observe parfois un minimum suivi d'un maximum, avec des variations très importantes de la résistance.

(*) Séance du 5 avril 1961.

(1) G. Braunsfurth, *Ann. Physik*, 9, 1931, p. 385.

(2) A. Devenyi, *Stud. Cerc. Fiz. Roman.*, 10, n° 4, 1959, p. 807.

ÉLECTRONIQUE. — *Réalisation d'un Maser à rubis utilisant un pompage par transrelaxation.* Note (*) de MM. Roger Buisson, Raymond Chicault, Denis Descamps, Jean Galland et Michel Soutif, transmise par M. Louis Néel.

Un amplificateur quantique à rubis, fonctionnant sur une fréquence de signal située dans la bande des 3 000 MHz, est réalisé dans des conditions qui permettent le pompage du niveau inférieur par transrelaxation. Les conditions de fonctionnement sont étudiées et les performances atteintes décrites.

Dans le but de vérifier les conclusions de la précédente Note [1], un amplificateur quantique utilisant la transrelaxation dans un des cas décrits a été construit à partir d'un cristal de corindon dopé au chrome (rubis) et a été utilisé dans les conditions telles que l'énergie des photons de pompage $E = E_2 - E_3 = E_1 - E_2$ (*voir* la figure 3 de la première Note). Dans ces conditions tout se passe au point de vue de l'énergie disponible pour l'amplification à la fréquence correspondant à ε, comme si le pompage s'effectuait directement à l'énergie 2E correspondant à l'égalisation des populations extrêmes ($N_1 = N_3$) bien que de telles transitions indirectes ne soient pas possibles.

Le cristal (volume de l'ordre de 3,5 cm³) est orienté de telle sorte que son axe fasse avec le champ continu un angle θ compris entre 0 et 12° suivant la fréquence de signal ε désirée (bande S autour de 3 000 MHz); l'intensité du champ H_0 est alors ajustée à la valeur correspondante située au voisinage de 1000 Oe. Le cristal est placé au fond d'une cavité semi-coaxiale résonnant sur le mode fondamental pour les photons ε et sur un mode plus élevé pour les photons de pompage E (dans la bande X des 9 000 MHz). Il est possible d'accorder indépendamment cette seconde résonance par le jeu d'un demi-disque de téflon.

Les couplages à la fréquence de pompage (alimentation en guide d'onde) et la fréquence de signal (connexion en coaxial) sont réglables en cours de fonctionnement. La surtension de la cavité à 3 000 MHz est, à vide, de l'ordre de $Q_0 = 11 000$.

L'ensemble est immergé dans un cryostat à hélium et le contrôle de la pression de vaporisation permet de régler la température entre 4,2 et 1,5° K. Toutes les liaisons de la cavité avec l'extérieur sont en acier inoxydable mince. Un siphon incorporé permet la recharge du cryostat qui, en service, consomme environ 0,4 l d'hélium liquide à l'heure.

Concentration du cristal. — La largeur de raie est très sensible à la concentration en ions chrome et, par suite, la transrelaxation en est très affectée. Nous avons vérifié que pour des concentrations trop faibles (0,005 %) le fonctionnement n'est plus possible, la probabilité du phénomène deve-

nant sans doute trop petite et les Q magnétiques trop grandes. Il en est de même pour les concentrations trop fortes (0,2 %), d'autres transrelaxations parasites et défavorables apparaissant. Une bonne valeur de dopage est autour de 0,07 % en ions.

Accord. — Les conditions d'accord sur une fréquence de signal comprise entre 2 880 MHz ($\theta = 0^o$) et plus de 3 200 MHz sont résumées par la figure 1. Cependant, grâce au fait que la transrelaxation est encore notable lorsque la condition $E_2 - E_3 = E_1 - E_2$ n'est réalisée qu'à quelques largeurs de raies près, les valeurs définies pour θ et E ne sont pas critiques. Aussi pour un cristal de concentration 0,07 % en ions chrome les propriétés du Maser restent constantes pour une variation de 20 MHz et chutent de 50 % pour une excursion supplémentaire de 20 MHz. (La largeur de raie était dans ces conditions $\Delta f \simeq 20$ MHz.)

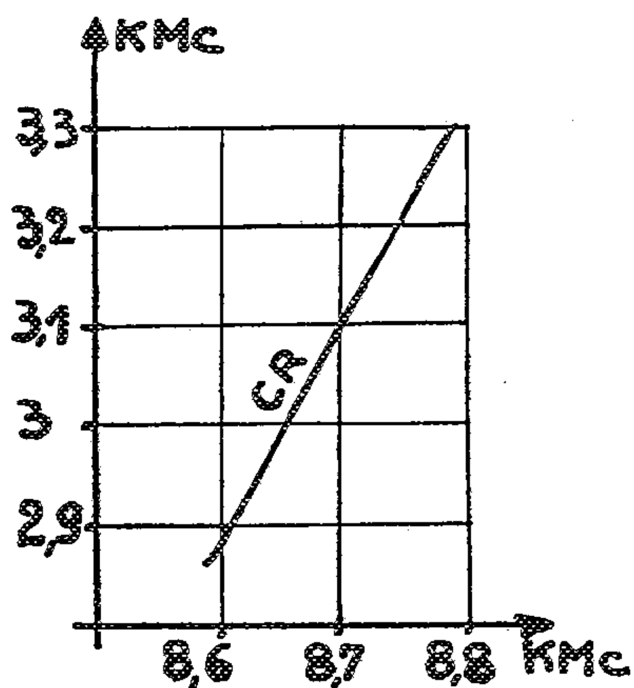
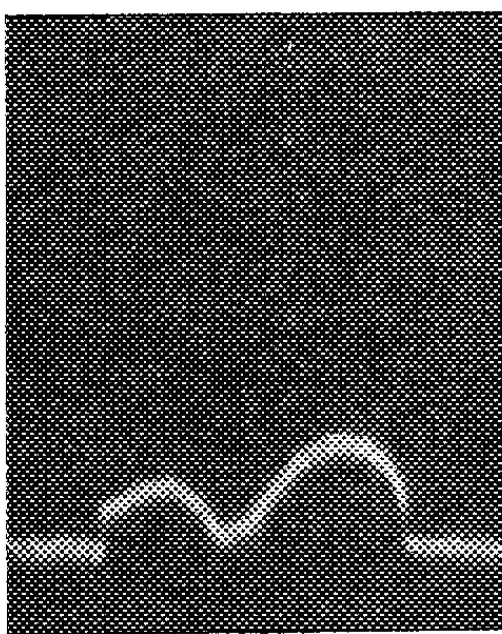


Fig. 1.



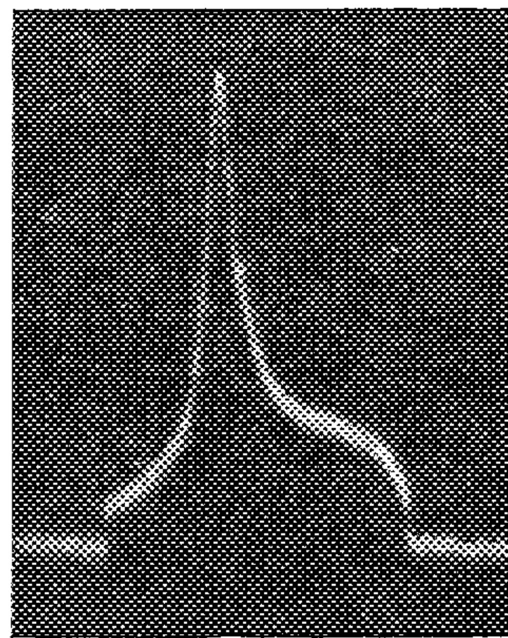


Fig. 2.

Produit $g.\sqrt{B}$. — Une fois dépassée, grâce au pompage, la valeur critique correspondant à un Q magnétique égal ou plus petit en valeur absolue que le Q_0 de la cavité, n'importe quelle valeur du gain peut être obtenue jusqu'à l'autooscillation par le simple jeu du couplage-signal. Mais le produit du gain en tension par la bande passante reste sensiblement constant et caractérise l'appareil. Avec le cristal précédent on a obtenu $\sqrt{g}.B = 12,5$ MHz à 1,5° K pour $q_m \simeq 500$ et il semble que cette valeur puisse être améliorée.

La figure 2 montre successivement la courbe d'absorption de la cavité en charge, le pompage étant coupé et le signal amplifié en présence de pompage, toute chose égale d'ailleurs.

Température équivalente de bruit. — Cette mesure a été faite à l'aide d'un circulateur à très faible bruit et de deux sources de bruit constituées par des charges adaptées à la température ambiante et à la température de l'azote liquide (T = 78° K). Le circulateur attaque un récepteur superhétérodyne présentant une atténuation M. F. réglable.

Cette mesure donne une température de bruit pour l'ensemble de l'amplificateur circulateur et récepteur compris égale à 65° K. L'évaluation des atténuations parasites (en particulier dans le coaxial d'alimentation) conduit à une température certainement inférieure à 15° K pour le Maser lui-même.

(*) Séance du 27 mars 1961.

(1) Y. AYANT, R. BUISSON, D. DESCAMPS et M. SOUTIF, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2081.

(*Laboratoire de Physique générale, Faculté des Sciences, Grenoble* et *Société Alsacienne de Constructions mécaniques.*)

DIFFRACTION ÉLECTRONIQUE. — *Interprétation de diagrammes de maclages obtenus par microdiffraction électronique.* Note (*) de M. **Marcel Gillet** et Mme **Eveline Gillet**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

Les macles de croissance rencontrées sur des couches d'argent déposées sur le chlorure de sodium peuvent être interprétées en tenant compte de l'inclinaison du faisceau électronique sur les différentes parties de l'échantillon et de doubles diffractions sur les éléments matrice et maclés.

Cette étude a pour but l'interprétation des diagrammes de diffraction et de microdiffraction obtenus avec des couches d'argent résultant d'une orientation épitaxiale sur le chlorure de sodium [1]. L'aspect des diagrammes varie considérablement suivant la zone sélectionnée et suivant son orientation par rapport au faisceau électronique. Les diagrammes ont été obtenus avec un diaphragme de sélection de 50 μ.

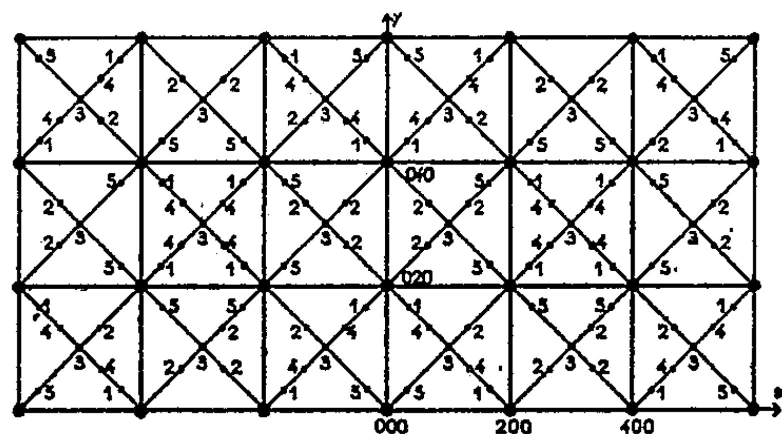


Fig. 1.

Menzer (1938) [2] et Göttsche (1953) [3] ont expliqué l'ensemble des points de diffraction lors du maclage suivant les quatre plans (111), en projetant sur le plan (001) tous les nœuds du réseau matrice et des quatre réseaux maclés. Nous avons représenté (*fig.* 1) les nœuds réciproques avec leurs cotes suivant l'axe OZ. Il est cependant évident que si nous confondons le plan (001) avec la sphère d'Ewald nous ne pourrons pas expliquer l'ensemble des points et leurs intensités. Nous avons constaté que l'aspect des diagrammes met en évidence les inclinaisons, par rapport au faisceau électronique, des diverses parties de la couche mince examinée. Pour cela nous avons fait varier l'inclinaison du spécimen en utilisant le dispositif de stéréoscopie du microscope Siemens, Elmiskop I. La rotation peut être considérée comme s'effectuant autour d'un axe contenu dans le plan de la préparation si l'on a soin de ramener toujours la même partie du spécimen dans l'axe optique de l'instrument. En suivant les différents aspects du diagramme de diffraction, nous observons un changement progressif dans la répartition et l'intensité des points. La figure 2 correspond à une position du spécimen normal au faisceau électronique : seuls les nœuds réciproques du plan (001) sont atteints par le plan de réflexion. Les figures 3 et 4 correspondent à des rotations de 5 et 10°.

La figure 5 représente le réseau réciproque vu suivant l'axe des y, les points étant affectés de leurs cotes suivant cet axe (unité : $a/6$, a étant le côté de la maille).

La droite OA est la trace d'un plan de réflexion incliné de 5°. Il est facile alors de prévoir les diffractions intenses (dessin de la figure 6 et diagramme de la figure 3).

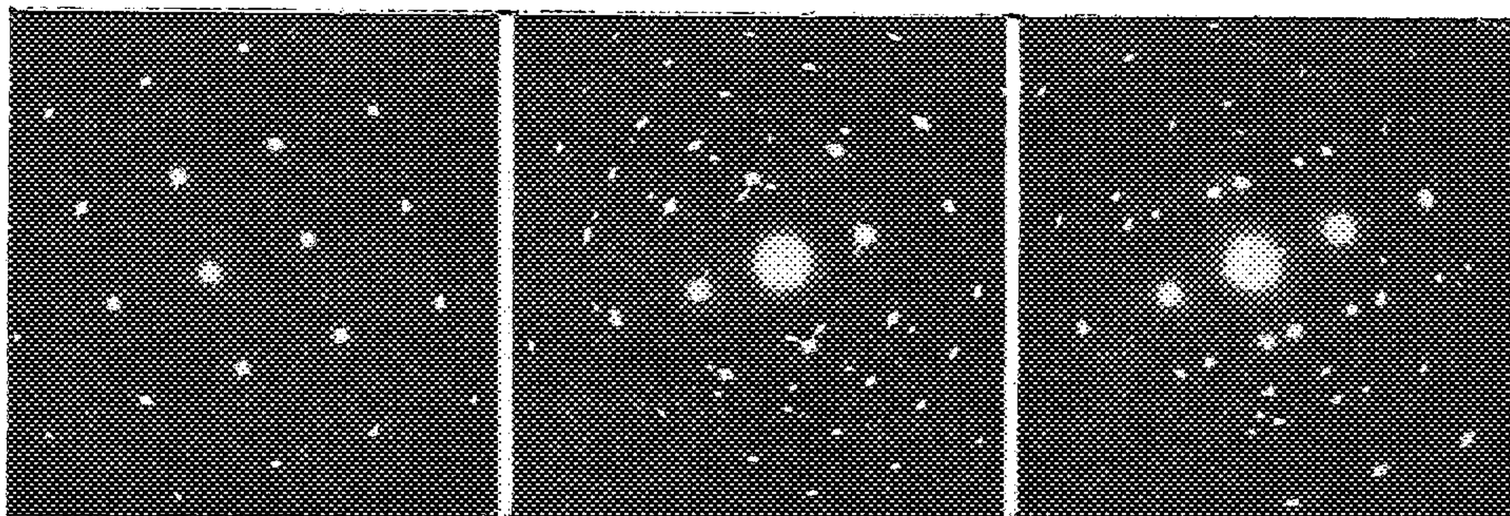


Fig. 2. Fig. 3. Fig. 4.

Nous distinguons deux séries de points intenses. La première comprend les points du plan réciproque (001) définis par la translation $\vec{g}_1$, la deuxième comprend des points d'un plan réciproque $(1\bar{1}2)$ définis par les trans-

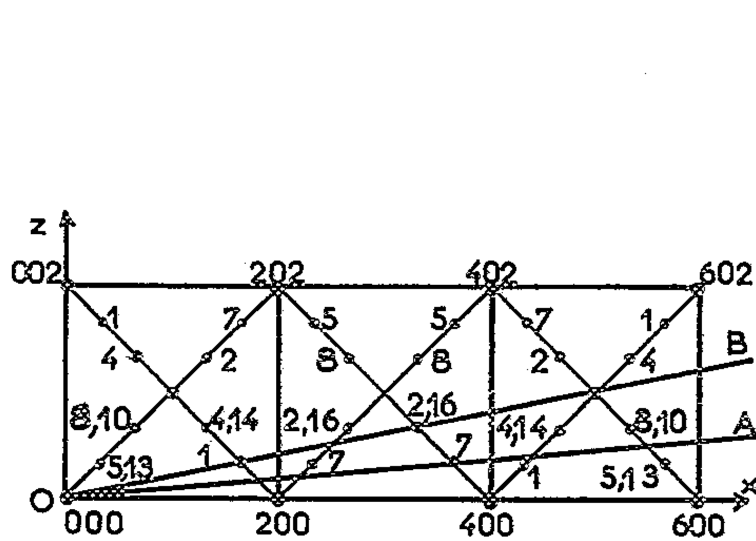


Fig. 5.

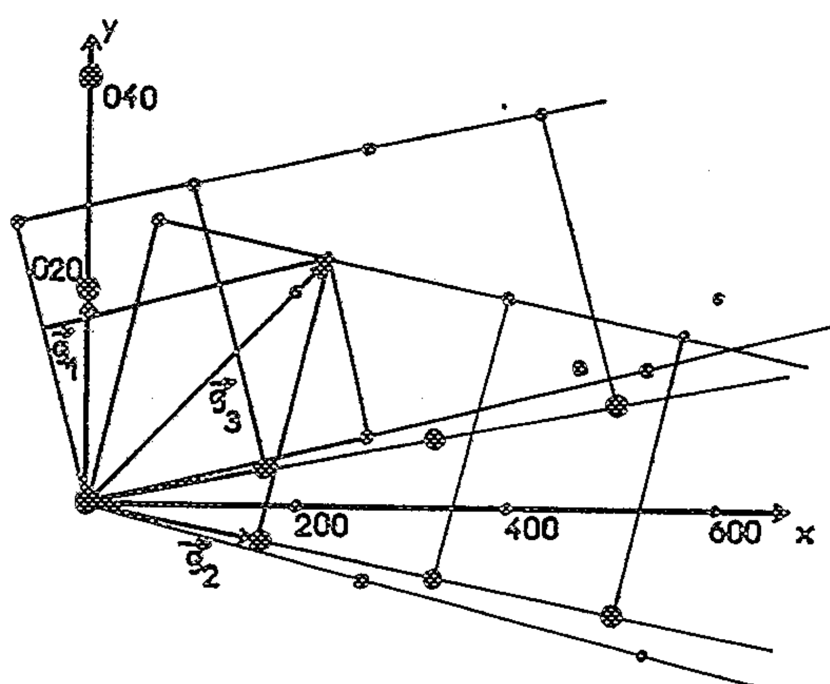


Fig. 6.

lations $\vec{g}_2$ et $\vec{g}_3$. Tous les autres points du diagramme de la figure 3 peuvent alors être interprétés par une composition géométrique $\vec{g}_1 + \vec{g}_2$ et $\vec{g}_1 + \vec{g}_3$ c'est-à-dire par double diffraction sur le cristal matrice et un élément maclé.

La droite OB est la trace d'un plan de réflexion incliné d'environ 10°. Les points (hoo) n'apparaissent dans ce cas que très faiblement sur le diagramme de la figure 4. Il apparaît alors de nouveaux points de double

diffraction près du centre qui peuvent être interprétés par composition géométrique de deux vecteurs $\vec{g}_2$, donc la double diffraction se fait sur des plans appartenant à deux éléments maclés.

De même, supposons maintenant que le plan de réflexion contienne $[1\bar{1}0]$ et que sa trace sur $(1\bar{1}0)$ soit la droite OB, qui fait un angle d'environ 10° avec $[1\bar{1}0]$. La figure 7 représente le plan $(1\bar{1}0)$ et la projection des nœuds avec leurs cotes suivant $[1\bar{1}0]$ (en unités $a\sqrt{2}/6$). La figure 8 représente alors les nœuds contenus dans le plan de réflexion et qui sont encore de deux sortes : les premiers définis par des translations élémentaires $\vec{g}_1$ et $\vec{g}_2$, les seconds définis par une translation $\vec{g}_3$ (*fig.* 8). Ils formeront les points intenses du diagramme de la figure 9. Les autres points peuvent alors être déduits par double diffraction.

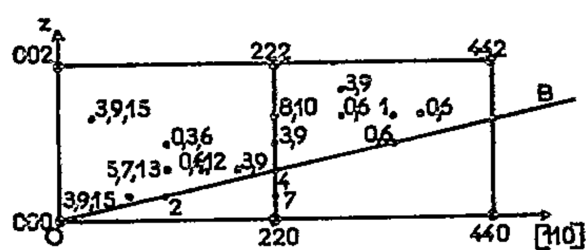


Fig. 7.

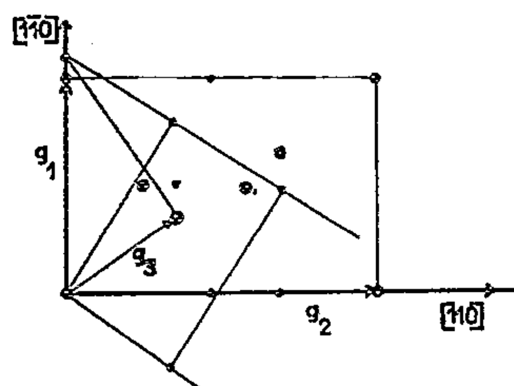


Fig. 8.

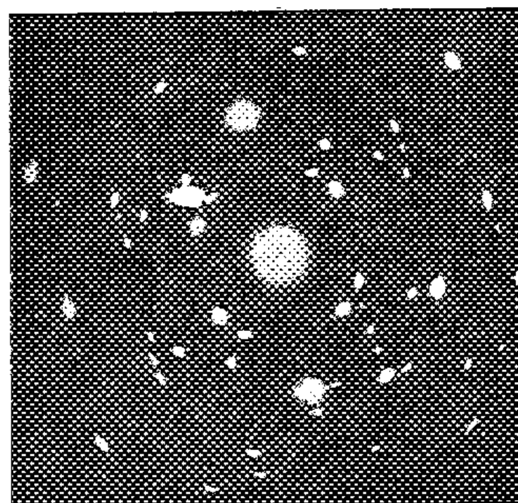


Fig. 9.

Les cotes suivant l'axe OZ sont représentées par des nombres (Unité : $a/6$).
Seuls les points réciproques dont les cotes ne dépassent pas 5 sont indiqués.

Si pour la microdiffraction on emploie un diaphragme de sélection de 200 μ ou si la diffraction est généralisée, la zone atteinte est assez grande pour comprendre plusieurs déformations, le diagramme sera alors la superposition de plusieurs diagrammes de microdiffraction et l'on retrouvera l'ensemble des points prévus par Menzer.

En suivant par microscopie électronique les différents aspects des couches, nous avons pu nous rendre compte qu'au cours des différentes inclinaisons du spécimen, les stries dues aux macles ne changeaient pas de place, mais que leur intensité variait. Les couches présentent également un grand nombre de fautes d'empilement.

(*) Séance du 27 mars 1961.

(1) M. GILLET, E. GILLET et R. ZOUCKERMANN, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1925.
(2) MENZER, *Z. Kristall*, A 99, 1938, p. 410 et 378.
(3) GÖTTSCHE, *Z. Phys.*, 134, 1953, p. 517.

(*Laboratoire de Microscopie et Diffraction électroniques, Faculté des Sciences, Poitiers.*)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Équilibre et stabilité pour les systèmes toroïdaux magnétohydrodynamiques en pression scalaire au voisinage d'un axe magnétique.* Note (*) de MM. **Claude Mercier** et **Michel Cotsaftis**, présentée par M. Francis Perrin.

On développe les équations d'équilibre et le critère général de stabilité au voisinage d'un axe magnétique d'une configuration. Il n'existe pas d'équilibre lorsque l'angle de transformation rotationnelle total est un multiple de 2π. Pour les courants très faibles, la stabilité est liée au sens de la concavité de la pression sur l'axe.

Certaines configurations présentant un axe magnétique, il est intéressant de développer sur l'axe les équations d'équilibre et le critère général de stabilité établi sur chaque surface magnétique, car les formules se simplifient et dans certains cas, les conditions de stabilité sur l'axe sont les plus sévères.

Dans le développement, l'axe magnétique (Γ) est défini par ses paramètres intrinsèques, $R(s)$ et $T(s)$, rayons de courbure et de torsion en fonction de l'abscisse curviligne s. Un point P dans l'espace sera repéré par ses coordonnées ρ, θ_0, $s[\rho, \theta_0$, coordonnées polaires dans le plan normal à (Γ) passant par P]. Le système triple orthogonal en P sera donné par les surfaces $s = \text{Cte}$ (plans normaux), $\rho = \text{Cte}$ (surfaces canals) et $\theta_0 = \text{Cte}$ (normalies).

L'axe étant fermé, $R(s)$ et $T(s)$ sont périodiques de période $L = \oint ds$. On remarquera que, comme en général $\oint ds/T \neq 2K\pi$, la ligne $\theta = \theta_0 - \int_0^s ds/T$ ne se ferme pas après un tour.

Les seules solutions physiquement acceptables devant être périodiques dans l'espace, les conditions de périodicité d'une fonction $f(\rho, \theta_0, s)$ s'écrivent

$$\underline{f(\rho, \theta_0 + \Delta\theta_0, s) = f(\rho, \theta_0, s + L)}, \qquad \text{où} \quad \Delta\theta_0 = -\oint \frac{ds}{T}.$$

Au voisinage de l'axe, ρ est petit, on développe en puissances de ρ les quantités $\vec{B}$, $\vec{J}$, p liées par les équations magnétohydrodynamiques habituelles.

$$\text{grad}\, p = J \wedge B, \qquad \text{div}\, B = 0, \qquad \text{avec} \quad J = \text{rot}\, B$$

et l'on résoud les équations jusqu'au troisième ordre en ρ.

Au premier ordre, la pression est constante, le champ magnétique le long de l'axe ne dépend que de s.

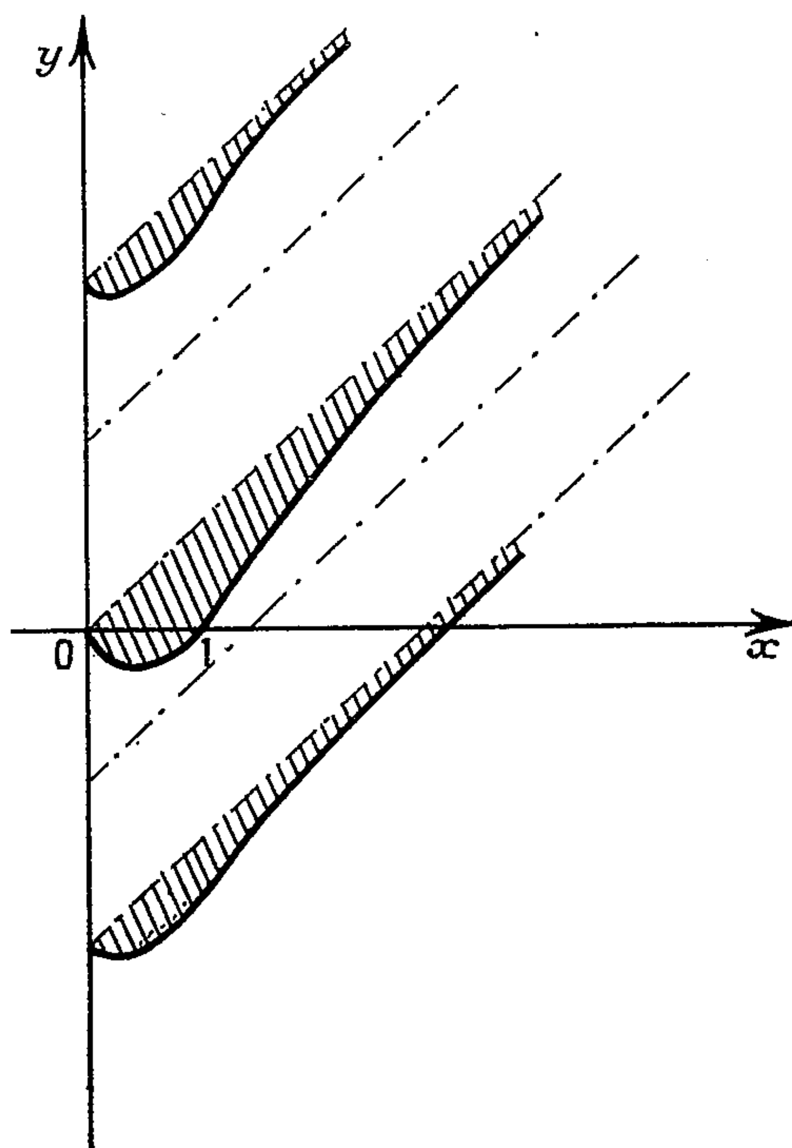
Au deuxième ordre, les surfaces magnétiques sont des surfaces engendrées par une ellipse tracée dans le plan normal. Nous nous limiterons par la suite

au cas où cette ellipse est un cercle. Le cas général a été traité en symétrie de révolution.

A l'ordre suivant, on trouve en général une condition d'existence des solutions qui s'écrit

$$\oint \frac{j_0\, ds}{2 B_0} - \oint \frac{ds}{T} \neq 2 K \pi \qquad (j_0 B_0 \text{ courant et champ sur l'axe}).$$

Si l'on appelle $\oint j_0\, ds/2\, B_0$ l'angle de transformation rotationnelle des lignes magnétiques et $-\oint ds/T$ l'angle de transformation rotationnelle



géométrique, cette condition exprime que les solutions existent quand l'angle de transformation rotationnelle total est différent de $2\, K\, \pi$.

Les expressions de l'équilibre sont reportées dans le critère général et donnent une forme simple à celui-ci dans le cas particulier où B_0 est constant le long de l'axe :

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial \rho^2}\right)_0 \left[1 + \frac{j_0}{B_0 L} \overline{R}^2 \oint \frac{V}{R}\, ds + \frac{j_0^2 \overline{R}^2}{4 B_0^2}\right] > 0,$$

où

$$V = \mathrm{R}e \left\{ \frac{-i}{1 - \exp - i \oint \left[\frac{j_0}{2 B_0} - \frac{1}{T}\right] ds} \int_s^{s+L} \frac{dx}{R} \exp - i \int_s^x \left[\frac{j_0}{2 B_0} - \frac{1}{T}\right] du \right\}$$

et

$$\frac{1}{\overline{R}^2} = \frac{1}{L} \oint \frac{ds}{R^2}.$$

En symétrie de révolution, la somme des deux premiers termes vaut —1, le critère s'écrit

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial \rho^2}\right)_0 \left[-1 + \frac{j_0^2 R^2}{4 B_0^2}\right] > 0.$$

Dans le cas général, la condition de stabilité peut se récrire sous la forme

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial \rho^2}\right)_0 \left[1 - \frac{\alpha x \sin\alpha(x-y)}{1-\cos\alpha(x-y)} f(x, y) + x^2\right] > 0,$$

avec

$$x = \frac{j_0 \overline{R}}{2 B_0}, \qquad y = \frac{\overline{R}}{L} \oint \frac{ds}{T}, \qquad \alpha = \frac{\overline{R}}{L} \qquad (f \text{ est une fonction régulière}).$$

La courbe obtenue en annulant le crochet est tracée sur la figure 1. On a marqué les domaines de stabilité dans le cas où $(\partial^2 p/\partial \rho^2)_0 < 0$.

On remarquera que, sauf cas très particuliers, l'intervalle de stabilité Δx ne contient pas $x = 0$.

Quand $y = 0$, l'intervalle (0, 1) correspond au cas déjà trouvé de la symétrie de révolution.

(*) Séance du 13 mars 1961.

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Un dispositif magnétique de mesure de vitesse pour moteur asynchrone à bagues.* Note (*) de M. **Yvon Surchamp**, transmise par M. Charles Camichel.

La tension au secondaire d'un moteur asynchrone d'induction à rotor bobiné fonctionnant à vitesse variable est proportionnelle au glissement si l'on néglige les chutes de tension résultant de la mise en charge de la machine.

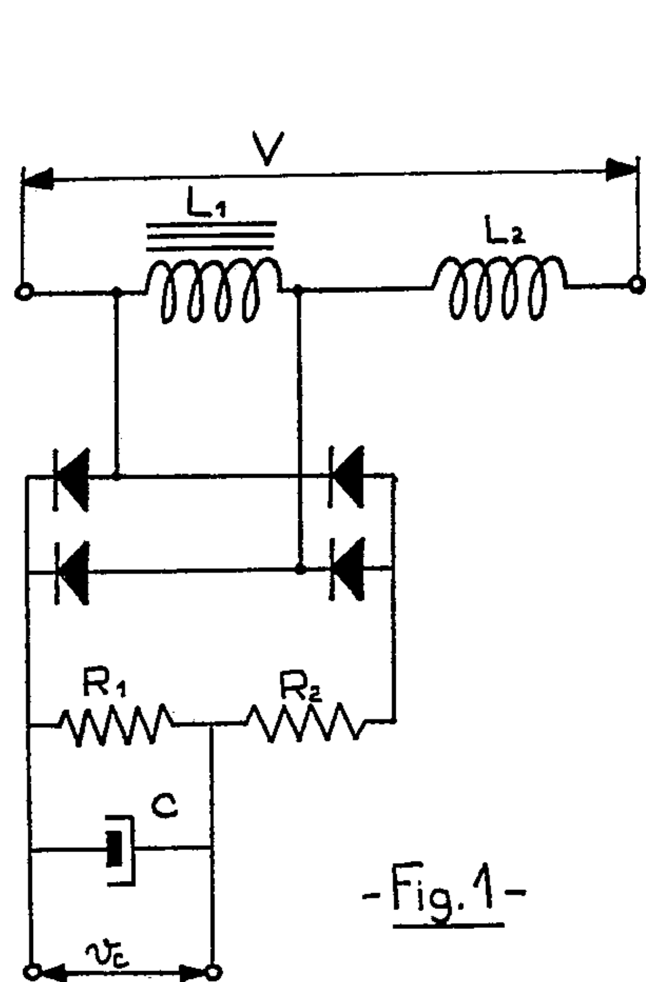
Pour s'affranchir des variations de tension dues aux variations de charge, l'auteur utilise une inductance à fer saturé montée en série avec une inductance sans fer. La tension recueillie aux bornes de l'inductance saturée n'est fonction que de la fréquence d'alimentation, donc de la vitesse du moteur asynchrone.

Considérons le circuit constitué d'une inductance L_1 bobinée sur un circuit magnétique dont la courbe de magnétisme présente un coude brutal au moment de la saturation, et d'une inductance sans fer L_2.

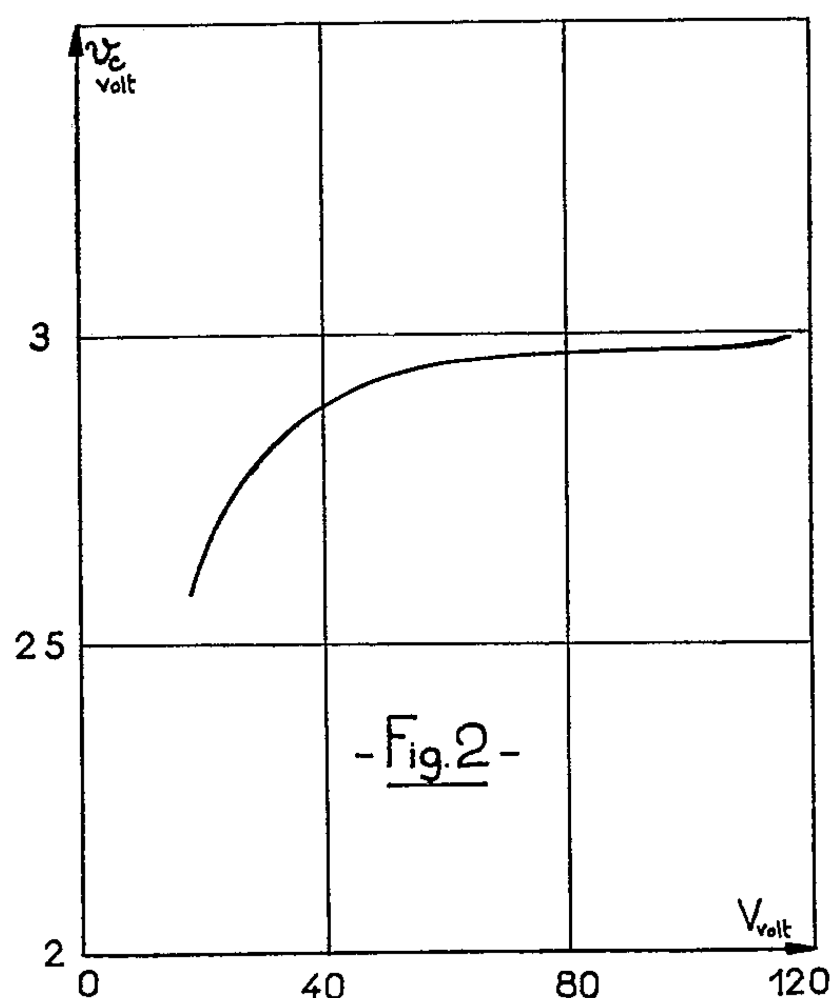
Ce circuit est alimenté à la fréquence f sous la tension V telle que le circuit magnétique de l'inductance L_1 soit très fortement saturé.

Dans ces conditions, une petite variation de l'induction dans ce circuit magnétique se traduit par une très grande variation du courant d'excitation, et par voie de conséquence de la tension d'alimentation V.

Pour une fréquence donnée, la tension aux bornes de l'inductance L_1, fixée par la valeur de l'induction B dans le circuit magnétique, est dans de larges limites indépendante de la tension V.



-Fig.1-

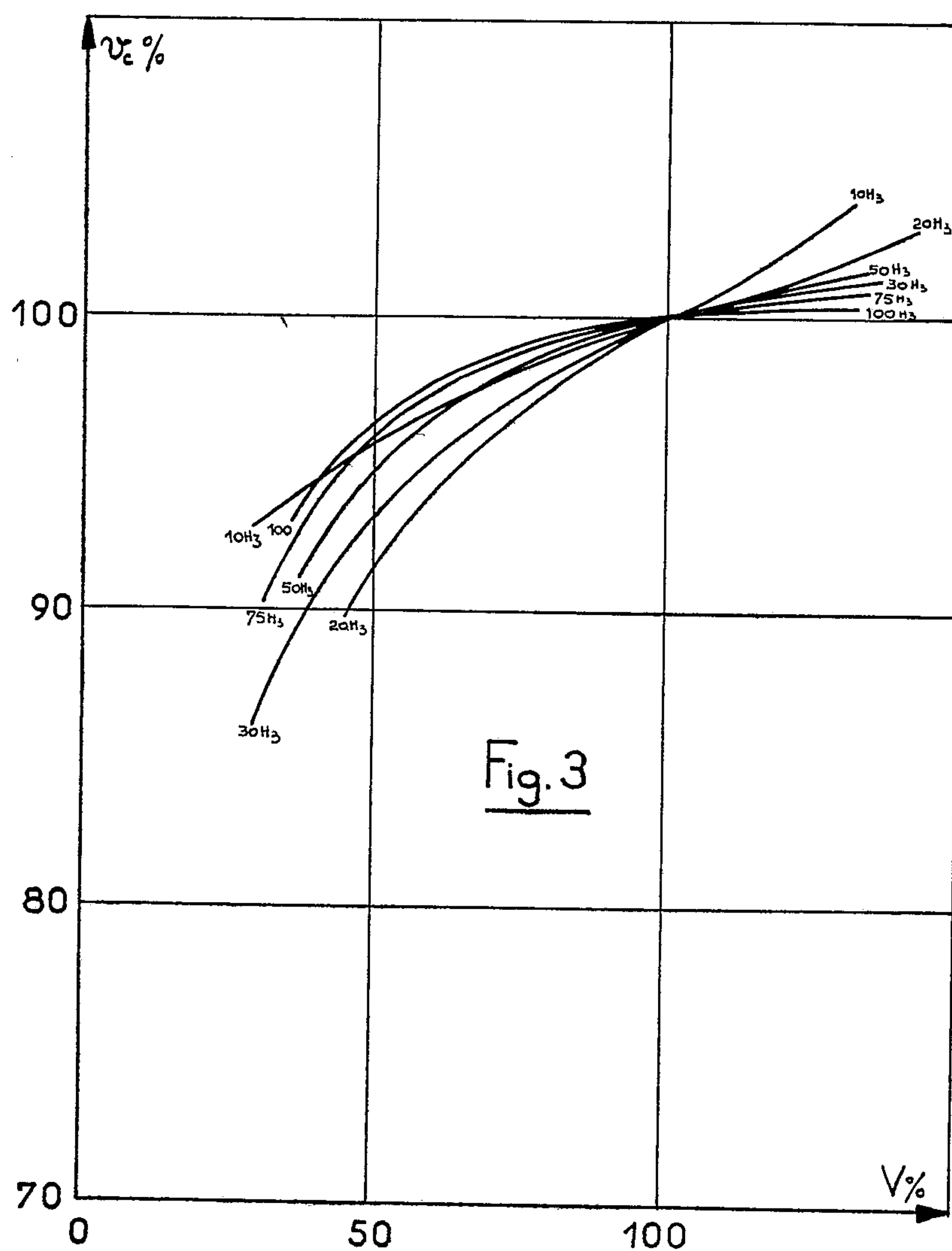


-Fig.2-

Si la fréquence f et la tension V varient tandis que le rapport V/f reste sensiblement constant, l'induction dans le circuit magnétique de L_1 conserve une valeur B constante. La tension aux bornes de L_1 est alors proportionnelle à la fréquence.

Pour permettre une mesure précise de cette tension, nous la redressons, en prélevons une fraction qui est soigneusement filtrée, et disposons ainsi d'une tension continue v_c (*fig.* 1).

Pour diverses fréquences nous avons étudié la courbe de régulation du dispositif. Nous donnons sur la figure 2 la courbe relative à la fréquence 50 Hz.

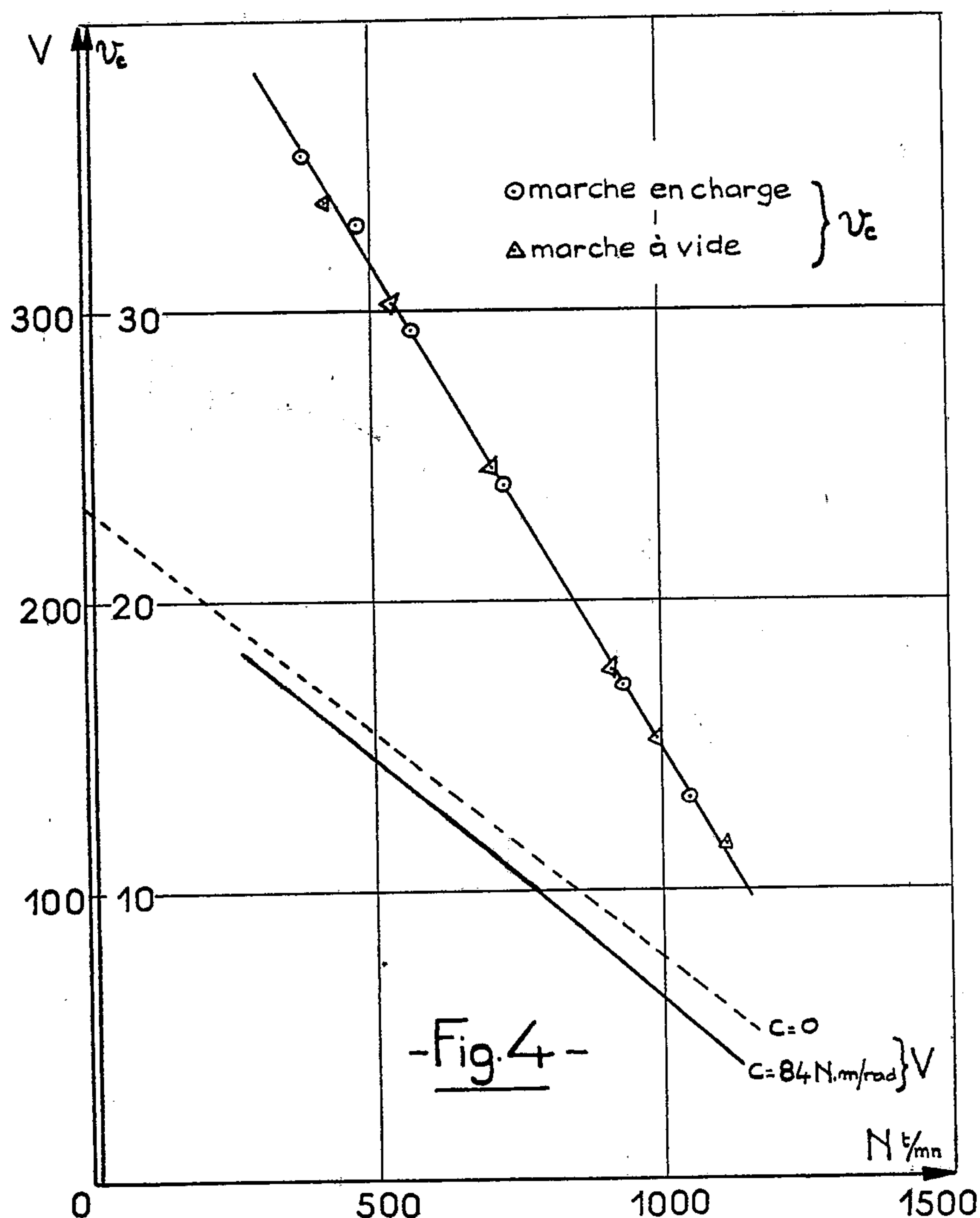


Le point de fonctionnement normal, situé au centre de la plage de régulation est déterminé à partir de cette courbe.

Les résultats obtenus sont intéressants : une variation de V de 20 % autour du point normal n'entraîne qu'une variation de v_c de 0,34 %.

Les performances étant nettement inférieures aux basses fréquences, nous avons placé en série avec les deux inductances L_1 et L_2 un condensateur C de valeur appropriée.

Pour comparer les courbes de régulation du dispositif correspondant à diverses fréquences, nous exprimons la tension V en valeur relative ramenée à une même valeur de l'induction dans le circuit magnétique de L_1. Nous utilisons une représentation identique pour la tension continue v_c.



-Fig. 4-

Nous donnons sur la figure 3 la famille de courbes ainsi obtenue.

Nous avons alimenté ce dispositif par la tension entre bagues d'un moteur asynchrone de 18 ch fonctionnant à vitesse variable.

Nous donnons figure 4 les courbes V (N) et v_c (N) relevées dans une marche à vide, et dans une marche au couple nominal.

Ces courbes montrent que la référence vitesse déduite de la tension continue v_c permet d'obtenir un signal qui représente à moins de 0,5 % près la vitesse du moteur.

(*) Séance du 27 mars 1961.

LUMINESCENCE. — *Sur l'émission lumineuse du sulfure de cadmium bombardé par des rayons cathodiques.* Note (*) de MM. **François Bombré** et **François Gans**, présentée par M. Jean Lecomte.

Lorsqu'on bombarde du sulfure de cadmium par des électrons, on peut observer, en plus du rayonnement rouge bien connu, une émission de lumière verte d'origine encore mal élucidée. Le flux vert ainsi émis dépend de la pureté de la substance, de la densité et de la tension d'accélération du pinceau de bombardement. La position, dans le spectre, de cette émission verte, varie avec la densité du courant.

L'un de nous ([1]) a précédemment signalé qu'un écran de sulfure de cadmium en poudre cristalline, recevant des électrons accélérés par une tension de 20 kV environ, émet, à la température ordinaire, une luminescence verte nettement visible.

Ce phénomène avait déjà été rapporté par Bleil, Snyder et Sihvonen ([2]) qui l'avaient aperçu, lors d'une étude concernant les variations de la conductibilité électrique du sulfure de cadmium, bombardé par un pinceau d'électrons de 30 à 60 kV.

Divers auteurs ([3]), ([4]) ont mis en évidence des effets analogues en excitant le sulfure de cadmium par divers moyens : électroluminescence, injection directe de porteurs minoritaires, bombardement par particules d'énergie élevée, notamment protons, etc. On connaît par ailleurs le spectre d'Ewles-Kröger, relatif au rayonnement du sulfure de cadmium à la température de l'air liquide irradié par du rayonnement ultraviolet.

Le dispositif expérimental, mis en œuvre pour l'étude de la poudre luminescente, a été décrit dans la Note citée. La première série d'essais concerne le sulfure de cadmium pur. Quelques expériences complémentaires ont été exécutées dans un appareil simplifié sur des monocristaux immobiles : ceux-ci n'étaient pas activés, mais de composition non stœchiométrique.

Le courant de bombardement était compris entre 3 et 100 μA, la tension appliquée variait de 7 à 22 kV.

Les principaux résultats obtenus sont les suivants :

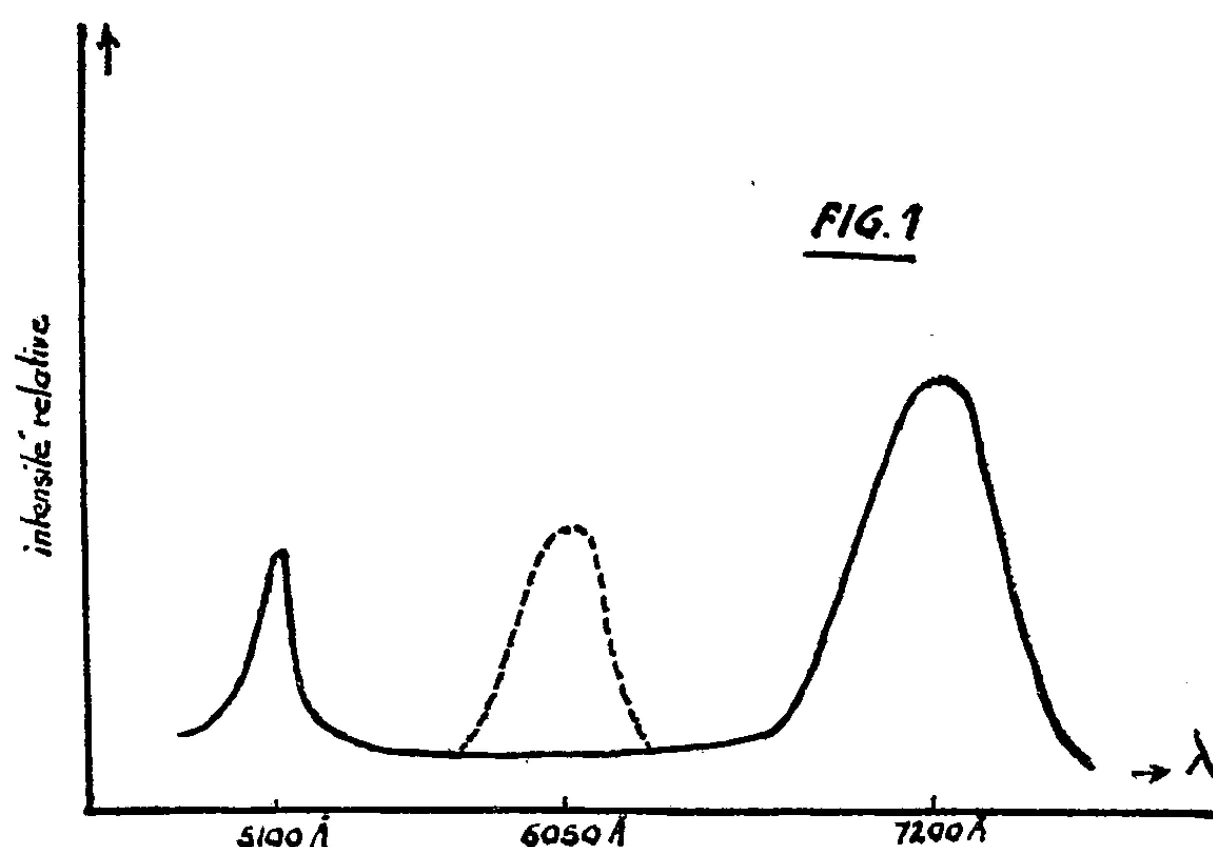
On observe une tache lumineuse de 0,3 mm de diamètre environ. Le rayonnement émis dans le visible se compose, soit d'une bande rouge située aux environs de 7 200 Å, soit de cette même bande accompagnée d'une bande verte, au voisinage de 5100 Å (*fig.* 1). Nous verrons plus loin que d'autres bandes peuvent être observées, correspondant vraisemblablement à l'apparition d'un nouveau phénomène.

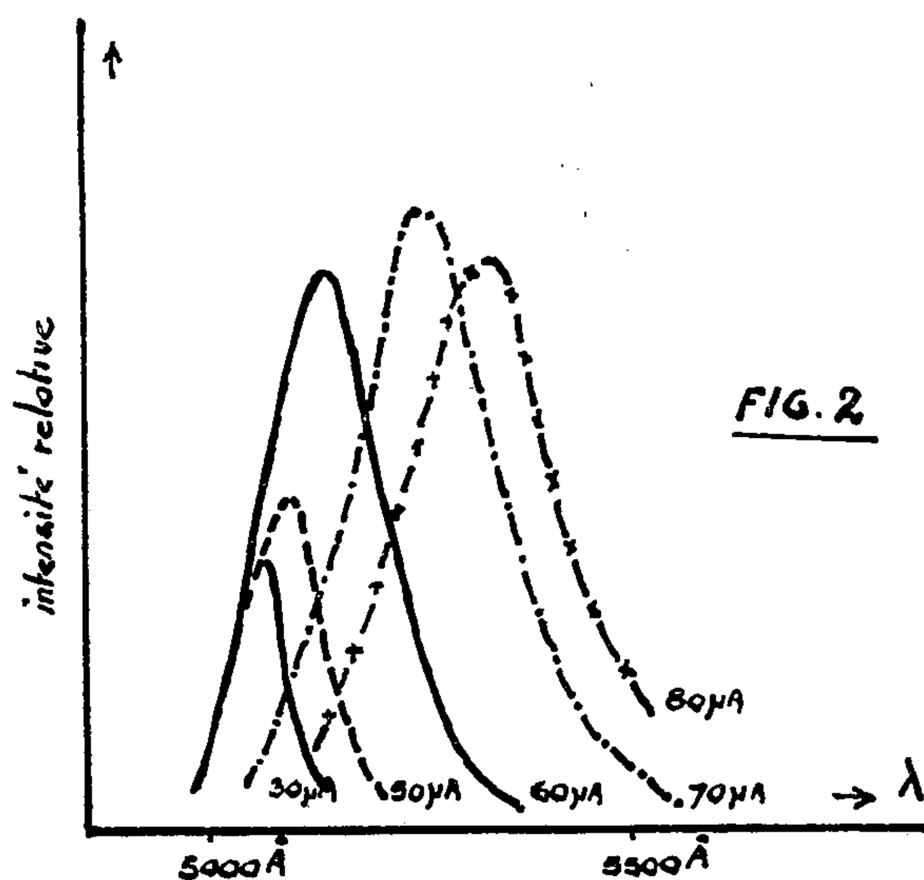
Le rapport des intensités des bandes rouge et verte dépend :

1° De la densité du courant de bombardement : plus elle est élevée, plus il y a de vert dans le rayonnement émis. L'effet s'observe aisément

lorsque, à courant constant, on fait varier la concentration du pinceau d'électrons.

2° De la tension appliquée entre l'anode et la cathode : la proportion de vert croît avec la tension; cet effet ne semble pas, en définitive, distinct du précédent. On bombarde l'écran par des électrons de 20 kV; on observe





un rayonnement correspondant à une transition de 2 V; le rendement, en énergie, est élevé (de l'ordre de 0,5) et ne varie pas rapidement avec la tension appliquée. Chaque électron de bombardement donne donc naissance, à la suite de chocs successifs à l'intérieur de la substance, à un grand nombre d'électrons, de l'ordre de 5 000. Une augmentation de tension appliquée provoque par conséquent la création d'un plus grand nombre d'électrons de faible vitesse et, de ce fait, une élévation de la densité de ces électrons.

3° Du taux d'impuretés présentes. Plus la poudre est pure, plus il y a de vert dans le rayonnement émis, à courant et tension donnés dans le pinceau de bombardement. C'est ainsi qu'il est, dans nos conditions expérimentales, pratiquement impossible de provoquer le phénomène vert sur une poudre activée avec 10^{-4} d'argent.

4° De l'état de la substance, ce qui est vraisemblablement un cas particulier de la propriété précédente. Il est, par exemple, bien plus facile d'obtenir le rayonnement vert sur un monocristal que sur une poudre, bien que la composition stœchiométrique soit plus facile à atteindre sur les poudres que sur les monocristaux. De même, on observe que, à la suite d'un bombardement prolongé, la poudre se détériore et noircit. En même temps, à courant et tension de bombardement constants, la proportion de vert diminue.

Quand on étudie plus en détail les phénomènes, on remarque que, si la densité de courant croît, la largeur de la bande rouge croît, tandis que la bande verte, — qui reste de largeur approximativement constante — se déplace dans le spectre : elle se dirige vers les grandes longueurs d'onde, jusque vers 5 400 Å, puis disparaît (*fig.* 2).

Si la densité de courant continue à croître on voit apparaître une nouvelle bande, aux environs de 6 050 Å, dont la présence se manifeste en même temps qu'une destruction visible de la substance (*fig.* 1).

On remarque que la longueur d'onde de la bande verte coïncide assez exactement avec celle de la frontière d'absorption du sulfure de cadmium, correspondant à une transition directe de la bande de valence vers la bande de conduction.

Un phénomène tout à fait analogue s'observe sur le sulfure de mercure pur, qui émet un rayonnement rouge voisin de 6 400 Å, longueur d'onde frontière d'absorption.

Des émissions d'origine apparemment analogue ont déjà été signalées sur diverses substances, notamment l'oxyde de zinc.

Toutes les propriétés qui viennent d'être exposées suggèrent que le phénomène observé devrait être attribué à une transition directe de la bande de conduction vers la bande de valence (émission dite « à la limite de la bande ») : des expériences à basse température en vue d'éprouver cette hypothèse sont en voie de réalisation.

Le problème revêt une certaine importance, car le mécanisme des émissions lumineuses engendrées dans le sulfure de cadmium reste encore très controversé.

(*) Séance du 5 avril 1961.

(1) F. GANS, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1821.

(2) C. E. BLEIL, D. D. SNYDER et Y. T. SIHVONEN, *Phys. Rev.* (U. S. A.), 111, 1958, p. 1522.

(3) R. W. SMITH, *Phys. Rev.* (U. S. A.), 93, 1954, p. 347; 98, 1955, p. 1169.

(4) G. DIEMER, *J. Phys. Rad.*, 17, 1956, p. 713.

(*Laboratoire d'Infrarouge Technique et Appliqué, L.I.R.T.A., Gif-sur-Yvette.*)

IONOGRAPHIE. — *Détermination de la sensibilité des émulsions Ilford* G_0 *et* G_2. Note (*) de M. **Max Morand**, Mme **Simone Desprez-Rebaud** et M. **Michel Betrencourt**, présentée par M. Gustave Ribaud.

La sensibilité des émulsions Ilford G_0 est de 3 200 eV, celle des émulsions Ilford G_2 de 1500 eV. La courbe théorique « granulation-parcours résiduel » est en parfait accord avec les valeurs observées expérimentalement.

1. L'étude de la formation de l'image latente par l'excitation d'électrons à l'intérieur des cristaux de Br Ag des émulsions ionographiques, nous a conduit, dans le cas des émulsions Ilford G_5, à la détermination d'une sensibilité d'environ 40 eV ([1]). Par une méthode identique, nous avons essayé de déterminer la sensibilité des émulsions Ilford G_0 et G_2 pratiquement identiques aux émulsions G_5 par leur composition et le diamètre des cristaux. Dans ce but, des plaques G_0, G_2 et G_5 ont été exposées au faisceau de protons de 156 MeV du synchrocyclotron de la Faculté des Sciences à Orsay; les protons ont été ralentis par une plaque de cuivre de 2,6 cm d'épaisseur. Les plaques ont été développées ensemble, « par température », avec stade chaud à 24° C. L'étude de la plaque Ilford G_5 nous a permis de tester le développement grâce à des protons de 50 MeV se terminant dans l'émulsion.

Dans les plaques G_0 et G_2, nous avons pu étudier la variation de la granulation sur des traces de protons se terminant dans l'émulsion. Dans la plaque G_2, six protons de longueur variant entre 850 et 1150 μ ont pu être suivis. L'énergie de protons ayant un parcours résiduel de 1150 μ est de 15 MeV, la granulation correspondante observée est d'environ 22 grains par 100 μ. Dans la plaque G_0, 11 traces de protons de longueur maximale 550 μ ont été suivies. Ce parcours correspond à une énergie de proton de 10 MeV et la granulation observée est en moyenne de 8,4 grains par 100 μ. D'après ces valeurs de granulation, nous avons déterminé la sensibilité des émulsions définie comme le seuil d'énergie E_1 nécessaire pour rendre un cristal développable. Les résultats sont les suivants :

Pour les émulsions G_0, $E_1 = 3\,200$ eV; nombre de grains pour 100 μ = 8,8.

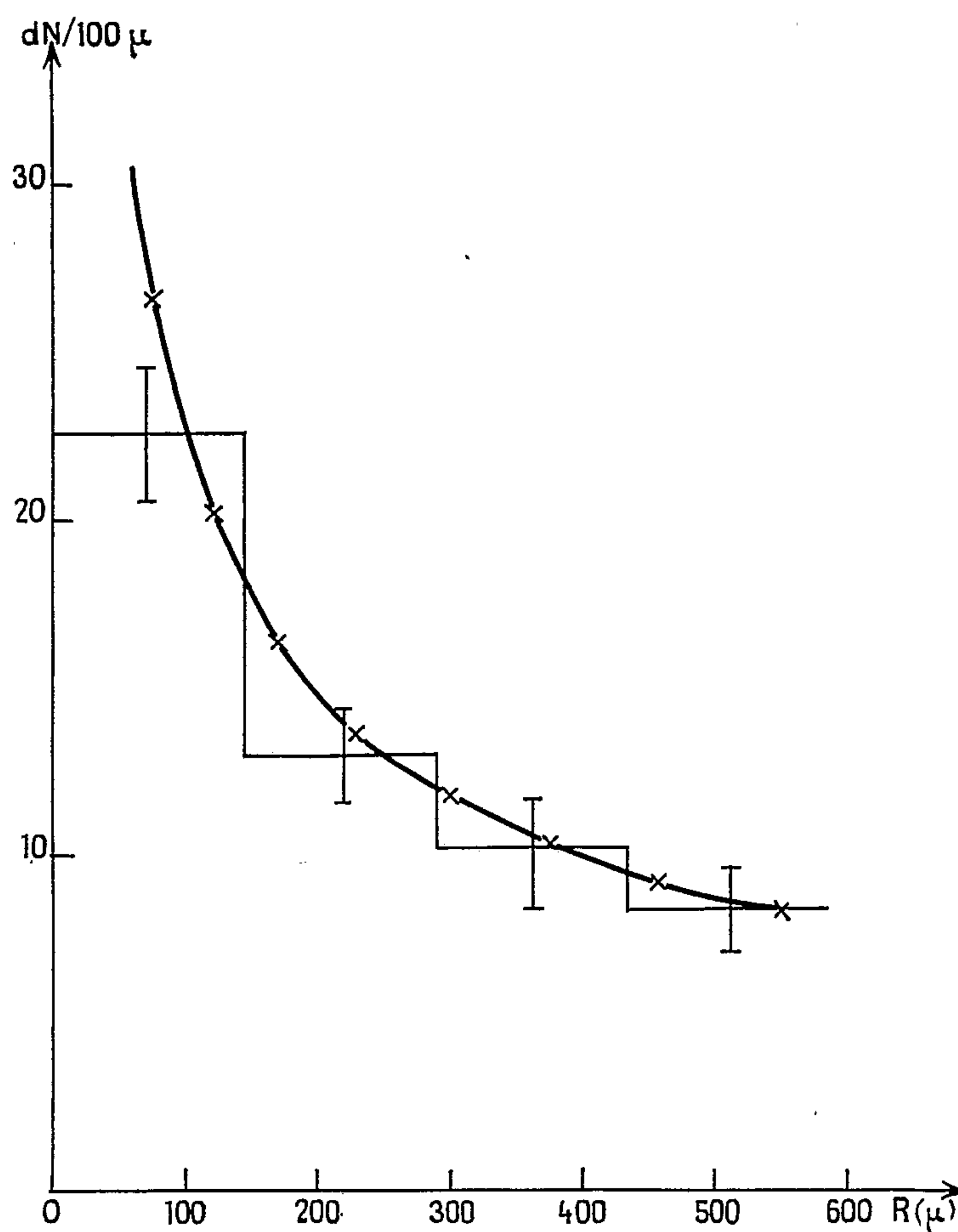
Pour les émulsions G_2, $E_1 = 1500$ eV; nombre de grains pour 100 μ = 22,5.

2. Dans les émulsions Ilford G_0, la densité de grains étant assez faible, tout le long de la trajectoire de la particule, nous avons vérifié que nous pouvions rendre compte, par le calcul utilisé, de la granulation observée. En effet, la sensibilité de l'émulsion étant déterminée, le nombre d'électrons $d\mathcal{N}$ excités sur un parcours dR de la particule est seulement fonction de la composition de l'émulsion, de la nature de la particule (charge et masse) et de sa vitesse.

Pour des particules identiques :

$$\frac{d\mathcal{N}}{dR} = \frac{k}{\beta^2 c^2}$$

le facteur k dépend uniquement de la composition de l'émulsion. Nous avons montré (¹) comment on pouvait déduire du nombre d'électrons



excités, le nombre de grains de la trace dans un intervalle de parcours dR. Sur la figure, nous avons construit, d'une part, l'histogramme déterminé expérimentalement sur les onze traces de protons étudiés, d'autre part, la courbe des valeurs calculées. On voit que l'accord est tout à fait satisfaisant.

(*) Séance du 5 avril 1961.

(¹) M. MORAND, S. DESPREZ-REBAUD et M. C. LEFÈVRE-LE GENTIL, *Sc. et Ind. Phot.*, 31, n° 9, 1960, p. 342-346.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Étude des premiers niveaux de* ^{18}O *par réaction* $^{19}F\,(n,\,d)\,^{18}O$ *au moyen d'un télescope sélectionnant les deutons.* Note (*) de MM. **Claude Bonnel** et **Philippe Lévy**, présentée par M. Louis de Broglie.

On donne ici des résultats obtenus sur la réaction nucléaire $^{19}F\,(n,\,d)\,^{18}O$, produite par des neutrons de 14 MeV, avec un télescope à coïncidences permettant une différenciation protons deutons. Quatre niveaux sont mis en évidence.

Dispositif expérimental. — On utilise un télescope formé de deux compteurs proportionnels et d'un cristal d'iodure de cæsium. Il est nécessaire d'identifier les deutons et de les séparer des protons dans une bande d'énergie allant de 2 à 12,8 MeV si l'on veut effectuer un étalonnage précis en énergie avec de la paraffine lourde et diminuer le bruit de fond de proton.

Dans ce but, des circuits électroniques appropriés produisent sur l'écran de l'oscilloscope un point lumineux ayant pour coordonnées des grandeurs proportionnelles à la perte d'énergie des particules et à leur énergie.

Les points correspondant à des particules d'énergie différente se placent sur des zones différentes de l'écran. Les zones correspondant aux deutons et aux protons sont très rapprochées et se recouvrent partiellement aux hautes énergies (par suite des dispersions importantes des pertes d'énergie); la séparation est donc très délicate. Le procédé utilisé consiste à photographier sur film transparent avec une caméra Dumont la courbe produite lors de l'irradiation d'une cible épaisse de paraffine légère ou lourde.

On remplace alors la chambre à film de la caméra par un montage où le cliché obtenu précédemment occupe une position rigoureusement identique. Un photomultiplicateur solidaire du montage voit l'image de l'écran de l'oscilloscope à travers le cliché. Ce procédé présente les avantages suivants :

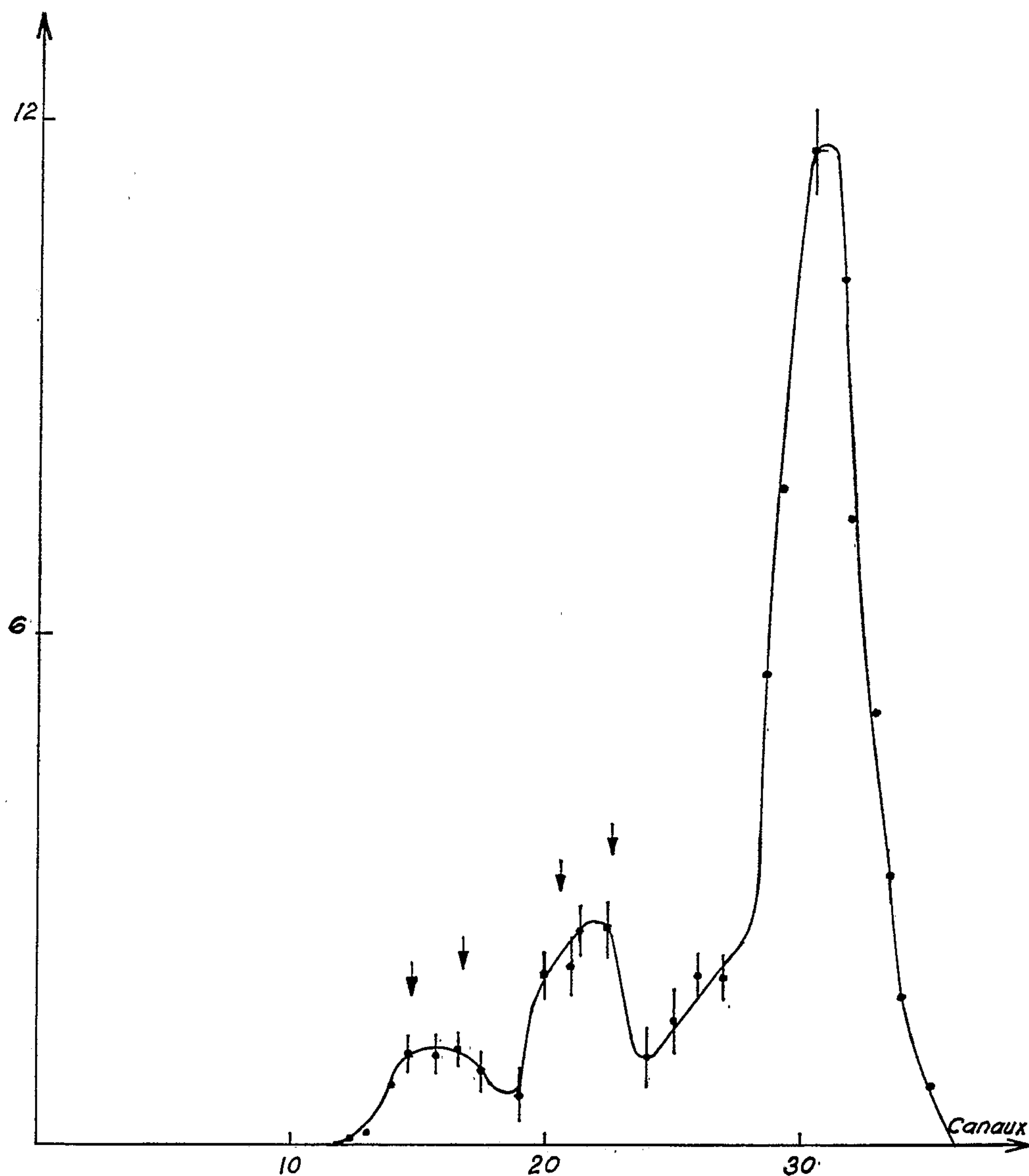
Le cliché fournit un cache tenant compte de toutes les caractéristiques de l'installation (non-linéarité de l'électronique, perte d'énergie dans les compteurs, dispersion d'amplitude).

Dans certains cas, il est intéressant d'inverser le cliché pour éliminer un type de particule.

Enfin, et surtout la densité optique varie rapidement d'une façon continue sur le pourtour du cache traduisant les dispersions des spectres d'énergie et les pertes d'énergie. En discriminant l'amplitude des impulsions issue du photomultiplicateur, on peut en quelque sorte « border le contour »; par exemple, pour éliminer complètement les deutons dans les zones de recouvrement en acceptant une certaine perte de protons. On établit alors très facilement une courbe de correction de perte en enregistrant simultanément un spectre continu de proton avec et sans sélection.

Résultats. — Les résultats présentés ont été obtenus avec une cible de téflon (CF^2) de 6,5 mg/cm² au cours d'une série de cinq mesures correspondant à un total de $6{,}41.10^8$ neutrons par centimètre carré de radiateur.

Les flèches indiquent, compte tenu des corrections de perte d'énergie et



En ordonnées : mb/Mev. Steradians.

de non-linéarité de l'électronique et du cristal, la position des niveaux excités de 1,99, 2,45, 3,5 et 3,93 MeV. La forme du premier pic à gauche du fondamental semble indiquer qu'il est constitué de la superposition des niveaux de 1,99 et 2,45 MeV.

Si l'on admet pour l'état fondamental une répartition angulaire corres-

pondant à $l = 0$ trouvée par Ribes [1] on trouve, compte tenu de l'angle moyen du télescope, une section efficace de 18,8 mb/st ± 8,9 % alors que la valeur trouvée par Ribes est de 19,5 mb.

On a, d'autre part,

$$\frac{\sigma(1^o + 2^o \text{ niveau excité})}{\sigma \text{ (niveau fondamental)}} = \frac{1}{5,6},$$

largement supérieur à la valeur de Ribes :

$$\frac{\sigma \ (3^o + 4^o \text{ niveau excité})}{\sigma \text{ (niveau fondamental)}} = \frac{1}{11}.$$

(*) Séance du 20 mars 1961.

(1) F. L. Ribes, *Phys. Rev.*, 106, n° 4, 1957, p. 767.

(*Laboratoire de Synthèse atomique et d'Optique protonique, Ivry-sur-Seine.*)

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Effet de l'oxygène sur les scintillateurs liquides. Influence de la température.* Note (*) de MM. **Gilbert Laustriat** et **André Coche**, présentée par M. Francis Perrin.

L'effet de l'oxygène sur le rendement des scintillateurs liquides dépend de la température, mais n'est pas influencé par la présence d'antioxygènes. D'autre part, l'examen de l'effet inhibiteur sur le transfert d'énergie du soluté primaire au soluté secondaire semble indiquer que différents modes de transfert sont possibles, selon la concentration en soluté secondaire.

Au cours d'une étude précédente ([1]), nous avons montré que l'effet inhibiteur de l'oxygène sur le rendement des scintillateurs liquides se manifestait à la fois sur les molécules excitées du solvant et sur celles du soluté. Cependant si nos résultats permettaient d'obtenir quelques indications sur le mécanisme du transfert d'énergie du solvant au soluté, ils n'en donnaient aucune sur celui du phénomène inhibiteur lui-même.

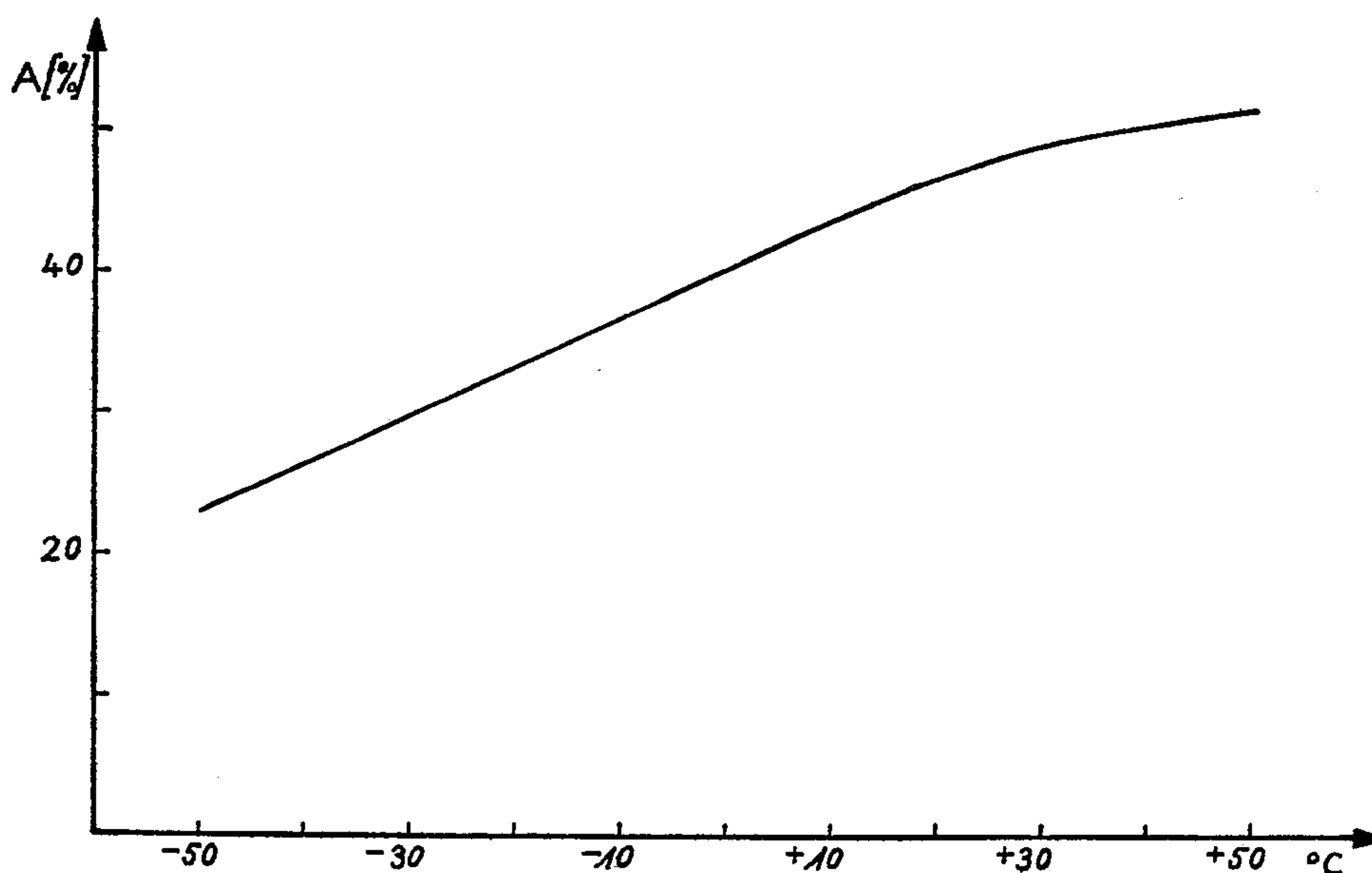


Fig. 1.

Pour aborder ce problème, nous avons examiné l'influence de la température sur l'effet de l'oxygène, en utilisant un dispositif expérimental, décrit précédemment ([2]), permettant de faire varier la température du scintillateur entre + 50 et — 50° C. Cette étude a été effectuée sur plusieurs scintillateurs et les résultats obtenus sur une solution de diphényl-2.5 oxazole (PPO) dans du toluène déshydraté sont donnés sur la figure 1. Sur celle-ci, on a porté, en fonction de la température, l'amélioration A du rendement du scintillateur provoquée par le déplacement de l'oxygène de la solution. Comme dans le travail précédent ([1]), ce rendement est

évalué en irradiant le scintillateur par une source de ^{137}Cs et en repérant la hauteur des impulsions correspondant aux électrons de conversion.

Les résultats obtenus indiquent que l'effet inhibiteur diminue lorsque la température décroît. On peut déduire de cette variation que l'effet doit se manifester au cours d'interactions à très courte distance (« collisions ») entre les molécules excitées et les molécules d'oxygène, la diminution de l'agitation thermique au cours du refroidissement entraînant une diminution de la probabilité de chocs efficaces entre les deux sortes de molécules. Il ne semble pas, d'autre part, que ces interactions conduisent à une photoxydation des molécules excitées : nous avons en effet constaté que l'addition d'antioxygènes — comme la β-naphtylamine et la phényl-β-naphtylamine — n'entraînait aucune diminution de l'effet inhibiteur.

Le phénomène de « coupure » pourrait consister en un transfert partiel de l'énergie des molécules excitées aux molécules d'oxygène, ces dernières étant portées dans leur premier niveau tandis que les premières passent dans un état triplet. Ce processus, déjà envisagé dans le cas de substances fluorescentes ([3]), pourrait également s'appliquer aux molécules de solvant et rendre compte ainsi de l'effet inhibiteur sur le transfert d'énergie.

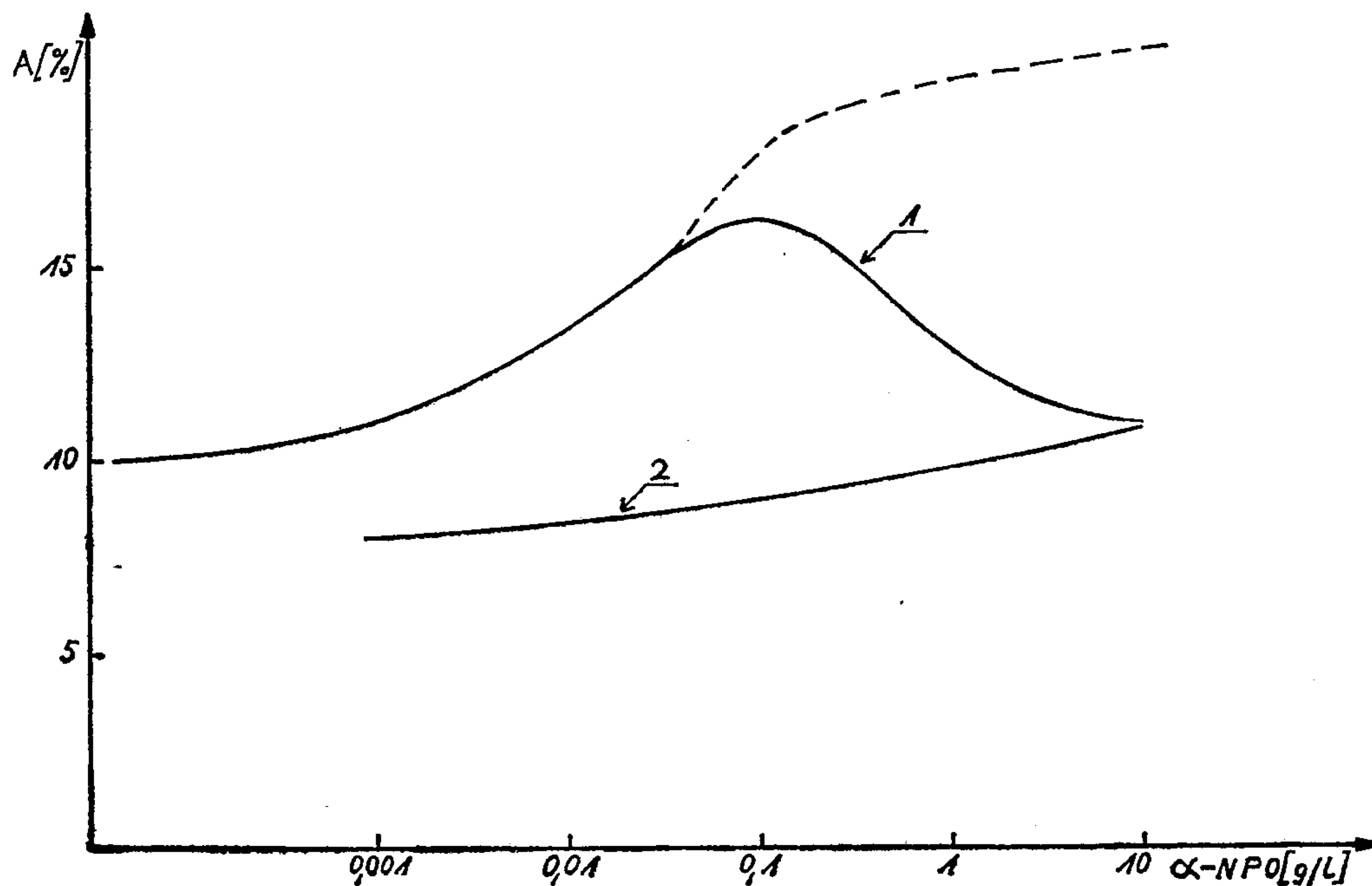


Fig. 2.

Pour compléter notre étude de l'effet de l'oxygène sur les scintillateurs liquides, nous avons également examiné son influence sur des solutions comportant deux solutés. On sait que, pour améliorer leur rendement, on ajoute souvent aux scintillateurs liquides un second soluté (ou soluté « secondaire ») dont le rôle est de « décaler » vers les grandes longueurs

d'ondes, l'émission du soluté « primaire », de manière qu'elle coïncide plus étroitement avec le domaine spectral de la réponse du photomultiplicateur. Nos expériences ont porté sur une série de solutions dont le soluté primaire était du *p*-terphényle à la concentration fixe de 3 g/l et le soluté secondaire du phényl-2 α-naphtyl-5 oxazole (α-NPO), à des concentrations variant entre 10^{-3} et 10 g/l. La figure 2 montre l'augmentation A (en valeur relative) de l'intensité de fluorescence observée après élimination de l'oxygène selon qu'on excite le soluté primaire (courbe 1) ou le soluté secondaire (courbe 2), grâce à un monochromateur.

La forme de la courbe 1 donne une indication sur le mécanisme de transfert d'énergie entre les deux solutés. En effet, dans l'hypothèse d'un transfert radiatif, l'oxygène agirait successivement sur le soluté primaire, puis sur le soluté secondaire. Comme le nombre de molécules de soluté secondaire excitées augmente avec la concentration de ce dernier, jusqu'au moment où toute la lumière émise par le soluté primaire est absorbée par le soluté secondaire, on devrait obtenir, pour l'effet inhibiteur, une courbe peu différente de celle représentée en pointillés sur la figure 2. La décroissance de la courbe expérimentale au-delà de 10^{-1} g/l indique l'apparition, à partir de cette concentration, d'un autre mode de transfert, suffisamment rapide pour soustraire à l'effet inhibiteur une fraction croissante des molécules de soluté primaire excitées. Ce processus rapide peut être supposé identique à celui qui se manifeste entre le solvant et le soluté primaire ([1]). Ces conclusions rejoignent celles déduites par Weinreb à la suite d'expériences portant sur des solutions de PPO et de diphénylhexatriène, additionnées de tétrachlorure de carbone ([4]).

(*) Séance du 27 mars 1961.

([1]) G. Laustriat et A. Coche, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2102.
([2]) A. Coche et G. Laustriat, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 719.
([3]) H. Kautsky et A. Hirsch, *Ber. d. chem. Ges.*, 64, 1931, p. 2677.
([4]) A. Weinreb, *J. Chem. Phys.*, 27, 1957, p. 133.

(*Centre de Recherches nucléaires de Strasbourg, Département de Chimie nucléaire.*)

RADIOACTIVITÉ. — *Étude de la désintégration du mercure* 192. Note de M. **Jerzy Jastrzębski** (1) et Mme **Pierrette Kilcher**, présentée par M. Francis Perrin.

La désintégration de ^{192}Hg, séparé isotopiquement, a été étudiée. En faisant l'analyse de l'énergie des raies de conversion, 15 transitions ont été mises en évidence. La période de la désintégration du ^{192}Hg a été mesurée. Les intensités relatives des raies γ ont été estimées par décomposition du spectre. On donne les limites des valeurs des périodes pour les transitions les plus importantes.

Dans un plus large programme de travail sur les niveaux excités des noyaux impairs-impairs nous avons étudié les transitions de ^{192}Au dans la désintégration $^{192}\text{Hg} \rightarrow {}^{192}\text{Au} \rightarrow {}^{192}\text{Pt}$.

La désintégration $^{192}\text{Hg} \rightarrow {}^{192}\text{Au}$ se fait par capture électronique. Nous avons mesuré le rapport de l'intensité β^+/capture K, inférieur à 1 %. D'après (2) l'énergie disponible pour la désintégration est de 362 keV.

Nous avons mesuré la période de la désintégration $^{192}\text{Hg} \rightarrow {}^{192}\text{Au}$ en observant la décroissance de la raie K des électrons de conversion de la transition de 157 keV et de la raie M des électrons de conversion de 31,5 keV. La valeur moyenne trouvée pour cette période ($4,85 \pm 0,20$ h) est plus courte que celle mesurée par les autres auteurs (5), (6).

La seule étude de spectre des électrons de conversion des transitions de ^{192}Au a été faite par Gillon et coll. (3). Leur travail a été effectué sur le mélange de tous les isotopes du mercure obtenu par spallation sur l'or avec des protons de $\sim$60 MeV.

Nos sources de ^{192}Hg sont obtenues par irradiation de l'or par des protons de 150 ou 75 MeV du synchrocyclotron d'Orsay, puis séparées isotopiquement (4). Elles sont suffisamment intenses pour être utilisées en spectroscopie β. Nous les étudions à l'aide d'un spectromètre β à focalisation intermédiaire type Slätis — Siegbahn modifié pour les mesures de coïncidences $\beta - \gamma$ et un spectrographe à 180° à film photographique.

L'énergie des raies de conversion est mesurée en utilisant comme étalons les raies Auger $KL_I L_I$ et $KL_I L_{II}$ du platine ainsi que les raies de conversion K dans les transitions de 295,94, 308,45 et 316,46 keV dans ^{192}Pt pour lesquelles l'énergie a été déterminée par le groupe de Du Mond (5) dans la désintégration $^{192}\text{Ir} \rightarrow {}^{192}\text{Pt}$.

Dans le tableau I nous donnons la liste des transitions que nous avons pu identifier avec certitude dans la désintégration de ^{192}Hg. Ce tableau montre aussi les raies de conversion observées pour ces transitions. (Une autre interprétation que celle indiquée est possible pour les raies mises entre crochets.)

TABLEAU I.

Énergie de la transition.	Raies de conversion observées.
31,5	L_I, L_{II}, L_{III}, M_I, (M_{II}), M_{III}, N, O
99,4	K, L, M, N
104,5	K, (L_I), L_{III}, M, (N)
114,5	K, L_I, M, N
120,1	K, L_I, M, N
136,0	K, L_I, L_{II}, (M), N
142,5	K, L_I, M
146,0	K, L_I,
157,2	K, L_I, L_{II}, L_{III}, M, (N), (O)
204,6	K, L_I, M, N
245,4	K, L_I, M
262,6	K, L_I
271,9	K, L_I, L_{II}, L_{III}, M, N
279,2	K, L_I
306,5	K

Le spectre γ est très difficile à interpréter à cause du grand nombre de transitions de faible énergie. Néanmoins, par décomposition, on peut mettre en évidence quelques pics — ou groupes de pics — photoélectriques des transitions les plus importantes. Dans le tableau II nous indiquons l'énergie et l'intensité de ces pics. Les intensités dépendent beaucoup de la façon de faire l'analyse du spectre et doivent être considérées uniquement comme des valeurs approximatives.

TABLEAU II.

E_γ.	Intensité relative.	E_γ.	Intensité relative.
31 keV	$\leqq 5$	~190 keV	6
X_K	260	~250 »	8
~114 keV	10	274 »	100
~142 »	4	>360 »	< 1
157 »	20		

Les coïncidences γ — γ à cause de la complexité du spectre n'ont pas apporté de données valables pour la construction du schéma de désintégration. Par contre les coïncidences β — γ ont montré que les transitions de 275 et 31,5 keV étaient en coïncidence. De même le γ de 142 ou 146 keV — ou les deux — sont en coïncidence avec la transition de 157 keV. A l'aide d'un convertisseur temps-amplitude nous avons essayé de mesurer la période des transitions de ~ 114, 157 et 275 keV. Ces périodes ne sont pas mesurables à l'aide de notre installation. Les limites supérieures de leur période sont respectivement de 1,9, 0,9 et $0,7.10^{-9}$ s.

(1) De l'Institut des Recherches nucléaires, Varsovie.

(2) A. G. W. CAMERON, *C. R. P.*, 1957, p. 690.

(3) L. P. GILLON, K. GOPALAKRISHNAN, A. DE SHALIT et J. W. MICHELICH, *Phys. Rev.*, 93, 1959, p. 124.

(4) R. BERNAS, J. L. SARROUY et J. CAMPLAN, *J. Phys. Rad.*, 21, 1960, p. 191 A.

(5) L. L. BAGGERLY, P. MARMIER, F. BOEHM et J. W. M. DU MOND, *Phys. Rev.*, 100, 1955, p. 1364.

(6) R. W. FINK et E. O. WIIG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 2457.

(7) A. P. VINOGRADOV, I. P. ALIMARIN, V. I. BARANOV, A. K. LAVRUKHINA, T. V. BARANOVA et F. I. PAVLOTSKAYA, *Conf. Acad. Sci. on Peaceful use of Atomic Energy, Chem. Sc.*, p. 132 (July 1955), Consultants Bureau translation, p. 85.

(*Laboratoire de Physique Nucléaire d'Orsay.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *L'influence du transfert de chaleur sur le transfert de masse dans le cas de la rectification des mélanges binaires.* Note (*) de M. **Éli Ruckenstein**, présentée par M. Gustave Ribaud.

1. Dans la théorie de la rectification on considère que le nombre des moles du constituant plus volatil qui est transféré sur l'unité de surface dans l'unité de temps entre les deux phases est donné par les expressions

$$N_1 = k'_V(y_i - y) = k'_L(x - x_i), \tag{1}$$

où les coefficients de transfert de masse k'_V et k'_L sont indépendants des titres molaires. x et y représentent les titres molaires dans la masse de la phase liquide respectivement de la phase vapeur et x_i, y_i les titres molaires à l'interface. Les équations (1) sont d'habitude établies à l'aide de la théorie des deux films, avec la supposition que les flux molaires des deux constituants sont égaux et de signes contraires. Les résultats expérimentaux [1], [2] conduisent néanmoins à la conclusion que ces coefficients de transfert ne sont pas indépendants des titres molaires, tant dans le cas d'une colonne au film de liquide, que dans le cas d'une colonne à remplissage. La discordance par rapport à l'équation (1) apparaissant dans des conditions hydrodynamiques différentes, il est probable qu'elle n'est pas provoquée par les conditions hydrodynamiques mêmes, mais bien par un processus spécifique à la rectification. Or le processus spécifique à la rectification c'est la condensation-vaporisation, processus qui peut avoir lieu, soit dans la masse des phases, soit à l'interface. Dans l'équation (1) on ne tient pas compte du premier effet. Étant donné que la vitesse de nucléation dans la phase homogène croît lentement avec le sous-refroidissement de la vapeur ou le surchauffage du liquide jusqu'à une certaine valeur critique à laquelle elle devient très grande, cet effet est probablement important au cas où le sous-refroidissement et le surchauffage sont assez grands. En ce qui concerne le second effet, les équations (1) ne tiennent pas compte de l'influence du transfert de chaleur par conductivité entre les phases. Nos calculs numériques ont montré que si l'on suppose que les températures t_V et t_L dans la masse de la phase vapeur et dans la masse de la phase liquide, représentent les températures de saturation, alors la quantité de chaleur transmise par conductivité sur l'unité de surface et en unité de temps à la phase liquide peut être du même ordre de grandeur que la quantité de chaleur dégagée par la condensation du nombre de moles N_2 du constituant moins volatil qui diffuse vers l'interface sur l'unité de surface en unité de temps. Le transfert de chaleur vers l'interface par conductivité en phase vapeur est négligeable. Le but de la présente Note est d'établir à l'aide de la théorie des deux films des équations pour N_1 dans lesquelles on tiendra compte de l'influence du transfert de

chaleur par conductivité sur le processus de condensation-vaporisation qui a lieu à l'interface.

2. Les hypothèses simplificatrices qui se trouvent à la base de la théorie des deux films permettent d'écrire

$$N_1 = uc_1 - D\frac{dc_1}{dr}, \tag{2a}$$

$$N_2 = uc_2 = D\frac{dc_2}{dr}, \tag{2b}$$

où N_1 et N_2 sont constantes sur l'épaisseur du film. Dans ces équations D représente le coefficient de diffusion, c_1 et c_2 les concentrations molaires des constituants et u, la composante radiale de la vitesse. N_1 et N_2 ne sont pas des grandeurs indépendantes. Un bilan thermique à l'interface conduit à la relation

$$N_1 l_1 + N_2 l_2 + q = 0, \tag{3}$$

où l_1 et l_2 représentent la différence à l'interface entre les enthalpies partielles molaires dans la vapeur et dans le liquide et q la différence à l'interface entre la quantité de chaleur transmise par conductivité dans la phase vapeur et la quantité de chaleur transmise par conductivité dans le liquide (tous les deux par unité de surface en unité de temps). Si nous considérons que la concentration totale c est pratiquement constante, les équations (2) et (3) conduisent à

$$u = \frac{N_1}{c}\left(1 - \frac{l_1}{l_2}\right) - \frac{q}{cl_2}. \tag{4}$$

En notant avec $c_{1,m}$ la concentration dans la masse de la phase vapeur, avec $c_{1,i}$ la concentration à l'interface et avec δ l'épaisseur du film, on obtient, en intégrant l'équation (2 a), la relation

$$c_{1,m} = c_{1,i}\,e^{-\frac{u\delta}{D}} + \frac{N_1}{u}\left(1 - e^{-\frac{u\delta}{D}}\right). \tag{5}$$

En introduisant le coefficient de transfert de masse k_V par l'expression

$$k_V^{-1} = u^{-1}\left(1 - e^{-\frac{u\delta}{D}}\right), \tag{6}$$

l'équation (5) s'écrit sous la forme

$$N_1 = k_V\frac{c_{1,m} - c_{1,i}\left(1 + \dfrac{q}{cl_2k_V}\right)}{1 - \dfrac{c_{1,i}}{c}\left(1 - \dfrac{l_1}{l_2}\right)} \equiv k_V c\frac{y - y_i\left(1 + \dfrac{q}{cl_2k_V}\right)}{1 - y_i\left(1 - \dfrac{l_1}{l_2}\right)}. \tag{7}$$

Pour $l_1 \approx l_2$ (cas fréquemment rencontré), $k_V \approx cl_2/q\ (e^{q\delta/cl_2D} - 1)$, et pour $u\delta/D$ petit, $k_V \approx D/\delta$. Des équations semblables, avec les mêmes

approximations (parmi lesquelles certaines sont cette fois-ci moins permises) peuvent être écrites également pour la phase liquide. On obtient

$$(8)\qquad N_1 = k_L \frac{c'_{1,i}\left(1 - \frac{q}{c' l_2 k_L}\right) - c'_{1,m}}{1 - \frac{c'_{1,i}}{c'}\left(1 - \frac{l_1}{l_2}\right)} \equiv k_L c' \frac{x_i\left(1 - \frac{q}{c' l_2 k_L}\right) - x}{1 - x_i\left(1 - \frac{l_1}{l_2}\right)},$$

où

$$(9)\qquad k_L^{-1} = u'^{-1}\left(e^{\frac{u'\delta'}{D'}} - 1\right); \qquad u' = \frac{N_1}{c'}\left(1 - \frac{l_1}{l_2}\right) - \frac{q}{c' l_2}.$$

On a attribué à certaines grandeurs l'apostrophe pour les distinguer des grandeurs semblables utilisées pour la phase vapeur. Établissons également les autres équations qui sont nécessaires pour le calcul d'une colonne de rectification à remplissage. Certains bilans de matériaux permettent d'écrire les relations

$$(10)\qquad dLx = dVy = -N_1 a\, dz, \qquad dL(1-x) = dV(1-y) = -N_2 a\, dz,$$

où a représente la surface de contact entre les phases par l'unité de hauteur, z la distance jusqu'à la base de la colonne, L le débit molaire du liquide et V le débit molaire de la vapeur. En multipliant les premières équations avec l_1 et les deux dernières avec l_2 et en les additionnant, on obtient

$$(11)\qquad l_1\, dLx + l_2\, dL(1-x) = l_1\, dVy + l_2\, dV(1-y) = qa\, dz.$$

Le système d'équations obtenu dans la présente Note est complet et permet le calcul d'une colonne de rectification. *En conclusion* nous remarquons que la considération de l'influence du transfert de chaleur sur le processus de condensation-vaporisation qui a lieu à l'interface nous permet d'expliquer, au moins partiellement, la discordance entre la théorie classique de la rectification et l'expérience.

(*) Séance du 5 avril 1961.

(1) M. L. Jackson et N. H. Ceaglske, *Ind. Eng. Chem.*, 42, 1950, p. 1188.
(2) H. Sawistowsky et W. Smith, *Ind. Eng. Chem.*, 51, 1959, p. 915.

(*Institut Polytechnique de Bucarest.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Relations entre chaleur d'immersion et chaleur d'adsorption.* Note (*) de M. **Louis Robert**, présentée par M. Paul Pascal.

Nous montrons les relations qui existent entre la chaleur d'immersion et la chaleur moyenne d'adsorption en phase vapeur d'une part et la chaleur d'adsorption théorique d'une molécule isolée d'autre part. A partir des chaleurs molaires d'immersion, nous avons calculé ces chaleurs d'adsorption pour quelques hydrocarbures sur le noir de carbone et les avons comparées aux valeurs déterminées expérimentalement par adsorption en phase vapeur.

La relation de Hill [1] reliant la chaleur d'immersion d'un solide dans un composé liquide pur à la chaleur d'adsorption sur ce solide de la vapeur peut s'écrire

$$h_l^0 = h_l^\nu + \int_0^\nu (q_d - E_L)\, d\nu,$$

où h_l^0 est la chaleur d'immersion par centimètre carré de solide immergé, h_l^ν la chaleur d'immersion de 1 cm² du solide ayant adsorbé ν moles de vapeur du composé, q_d la chaleur molaire différentielle d'adsorption en phase vapeur, E_L la chaleur molaire de liquéfaction du composé.

Pour les solides dont la surface est tout à fait homogène, comme le graphite et les noirs de carbone graphitisés à très haute température, q_d présente généralement une brusque diminution quand la couche unimoléculaire de molécule adsorbée est complète, c'est-à-dire pour $\nu = \nu_m$, diminution jusqu'à la valeur de E_L. Dans la région $\nu < \nu_m$, q_d présente souvent un accroissement depuis une valeur E_A^0 pour $\nu = 0$. E_A^0 est la chaleur d'adsorption théorique pour une molécule seule subissant l'adsorption. L'accroissement de q_d pour $\nu_m > \nu > 0$ est dû aux interaction latérales entre molécules adsorbées.

Dans ces conditions, l'expérience montre que

$$h_l^{\nu_m} = h_L,$$

h_L étant l'enthalpie superficielle du composé liquide. Ceci revient à dire que le film unimoléculaire se comporte à l'immersion comme une phase liquide.

Écrivons que

$$\int_0^{\nu_m} (q_d - E_L)\, d\nu = \nu_m (E_A - E_L),$$

E_A représentant alors la chaleur molaire moyenne d'adsorption du composé sur le solide. C'est la valeur qu'on peut théoriquement calculer d'après le coefficient c de l'équation B.E.T. des isothermes d'adsorption.

On peut donc écrire pour ces solides à surface très homogène :

$$h_i^0 = h_L + \nu_m (E_A - E_L).$$

En appelant σ l'aire d'encombrement superficiel de la molécule dans la phase adsorbée, valeur que nous supposons identique dans le film d'adsorption à partir de la vapeur et à partir du liquide, on peut faire intervenir la chaleur d'immersion molaire comme nous l'avons défini dans une Note précédente ([3]) :

$$H_{i(M)}^0 = 1,45\sigma h_i^0 = 1,45\sigma h_L + (E_A - E_L) \quad \text{cal/mole}.$$

Nous en avons déduit $(E_A - E_L)$ *dans le cas du noir de carbone* et comparé les valeurs à celles qui ont été déterminées expérimentalement par A. V. Kiselev ([2]) :

	h_i^0 (erg/cm²).	h_L.	$H_{i(M)}^0$.	$(E_A - E_L)$.	$E_A - E_L$ [d'après ([2])].
n-hexane.........	113	49	9 000	5 100	4 500
n-octane.........	121,5	49,5	12 000	7 100	6 000
Benzène.........	110	68	6 600	2 500	2 000

Détermination de E_A^0. — Considérons l'immersion de 1 cm² de surface du solide dans le composé liquide. On peut écrire la chaleur d'immersion $h_i^0 = h_S - h_{SL}$, h_S étant l'enthalpie superficielle du solide et h_{SL} l'enthalpie de l'interface solide-liquide. Les molécules du liquide au contact du solide forment le film unimoléculaire superficiel. Supposons qu'on développe une surface de 1 cm² du liquide, de manière que les molécules de la couche superficielle du liquide aient la même orientation que lorsqu'elles seront au contact du solide. L'enthalpie superficielle de ce centimètre carré de surface liquide sera h'_L, valeur plus ou moins différente de h_L, selon l'importance des différences d'orientation des molécules entre l'état normal (surface libre du liquide) et l'état d'organisation recherchée.

Si l'on met en contact cette surface de 1 cm² de liquide, avec la surface de 1 cm² du solide, on recueillera une quantité de chaleur

$$h_A = h'_L + h_S - h_{SL} = h'_L + h_i^0.$$

Cette quantité de chaleur h_A (qui correspond à une chaleur d'adhésion) représente la chaleur d'adsorption théorique des ν_m moles se trouvant sur ce centimètre carré, soit $h_A = E_A^0 \nu_m$. Il s'agit bien en effet de E_A^0 puisque les énergies d'interactions latérales n'interviennent pas dans h_A : les molécules étant déjà organisées comme dans le film d'adsorption, l'interaction de chaque molécule avec le solide sera la même que celle qui serait provoquée par une molécule isolée. On a donc

$$h_i^0 + h'_L = E_A^0 \nu_m$$

ou

$$E_A^0 = 1,45\sigma h_i^0 + 1,45\sigma h'_L = H_{i(M)}^0 + 1,45\sigma h'_L.$$

Pour les molécules de symétrie sphérique on a évidemment $h'_L = h_L$. Nous avons conservé cette relation en première approximation dans les calculs indiqués dans le tableau suivant concernant le noir de carbone :

	$H^0_{l(M)}$.	E^0_A.	E^0_A [d'après (2)].
n-hexane	9 000	12 900	11 800
n-octane	12 000	16 900	15 500
Benzène	6 600	10 650	10 000

Les valeur de E^0_A ainsi calculées pour les hydrocarbures, si elles sont un peu fortes, suivent bien les valeurs expérimentales, malgré l'hypothèse simplificatrice sur les valeurs de h'_L.

(*) Séance du 20 mars 1961.

(1) HILL, *J. Chem. Phys.*, 17, 1949, p. 520.

(2) A. V. KISELEV, *Proc. Second International Congress of Surface Activity II*, Londres, 1957, p. 168.

(3) L. ROBERT, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2105.

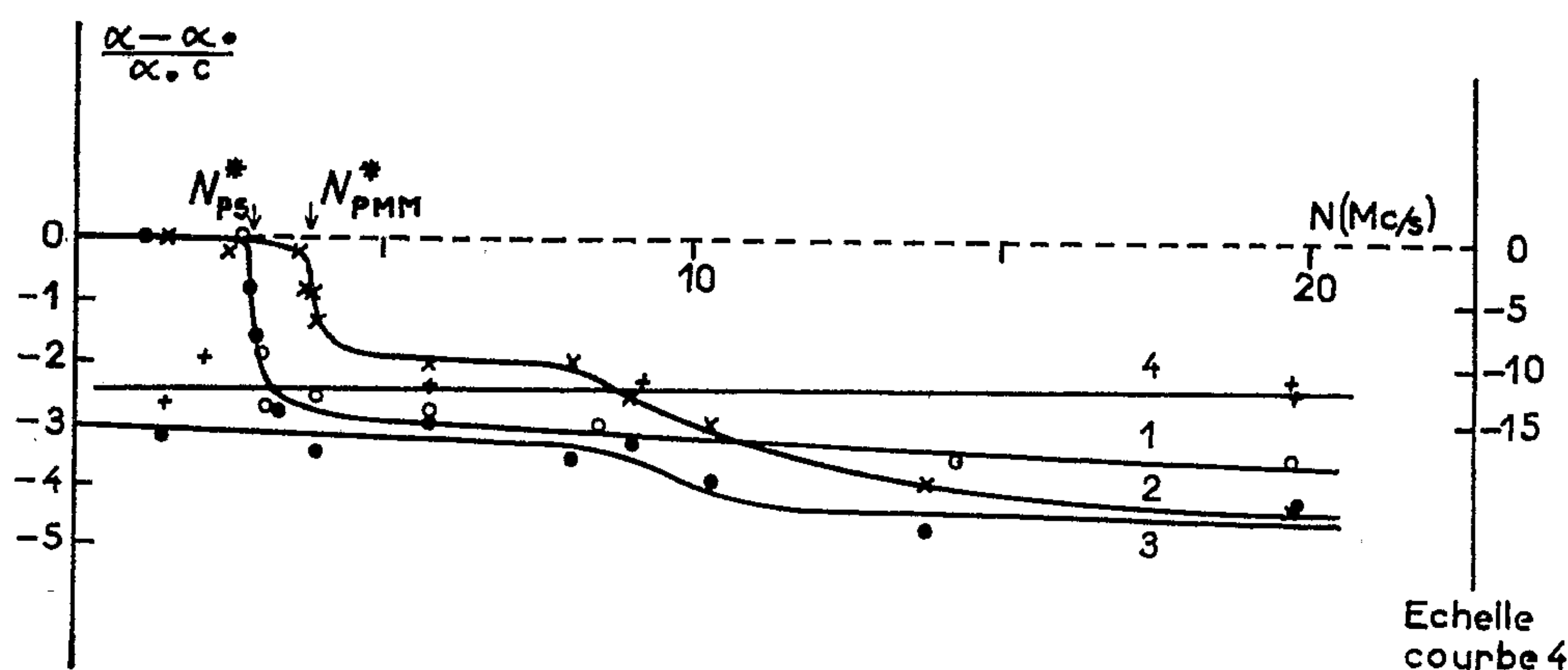
(*Centre d'Études et Recherches des Charbonnages de France.*)

PHYSICOCHIMIE. — *Spectroscopie ultrasonore dans les solutions de hauts polymères : influence de la nature du polymère et de la masse moléculaire.* Note (*) de MM. **Sauveur Candau**, **Raoul Zana** et **Roger Cerf**, transmise par M. Gabriel Foëx.

Étude comparative de l'absorption spécifique en fonction de la fréquence (0,8 à 20 Mc/s) de solutions de polystyrène, polyméthacrylate de méthyle, polyacrylate de méthyle et d'une *n*-paraffine dans le benzène.

Nous présentons les résultats de mesures systématiques d'absorption des ultrasons dans des solutions de hauts polymères effectuées à l'aide d'une méthode précédemment décrite [spectroscopie à fréquence continûment variable ([1])]. Toutes les mesures ont été faites dans le domaine de fréquences 0,8 à 20 Mc/s sur des échantillons sensiblement monodispersés en solution dans le benzène.

1. Comparaison des courbes d'absorption en fonction de la fréquence pour différents polymères. — La figure 1 montre les



1	2	3	4
PS	PMM	PAM	OCT
$-[CH-CH_2(C_6H_5)]_n-$	$-[C(CH_3)-CH_2(CO_2CH_3)]_n-$	$-[CH-CH_2(CO_2CH_3)]_n-$	$CH_3-[CH_2]_{26}-CH_3$

Fig. 1.

variations de $(\alpha - \alpha_0)/\alpha_0 c$ (où α est l'absorption de la solution, α_0 celle du solvant, et c la concentration de la solution exprimée en grammes par centimètre cube), en fonction de la fréquence N, pour les solutions suivantes :

1 : un polystyrène (PS) de masse moléculaire M = 60 000 à la concentration $c = 8{,}42 \cdot 10^{-2}$;

2 : un polyméthacrylate de méthyle (PMM), M=350 000; $c=6{,}49.10^{-2}$;
3 : un polyacrylate de méthyle (PAM), M=100 000 environ; $c=2{,}58.10^{-2}$;
4 : une *n*-paraffine, le *n*-octacosane ($C_{28}H_{58}$), M = 394; $c = 1{,}97.10^{-2}$.

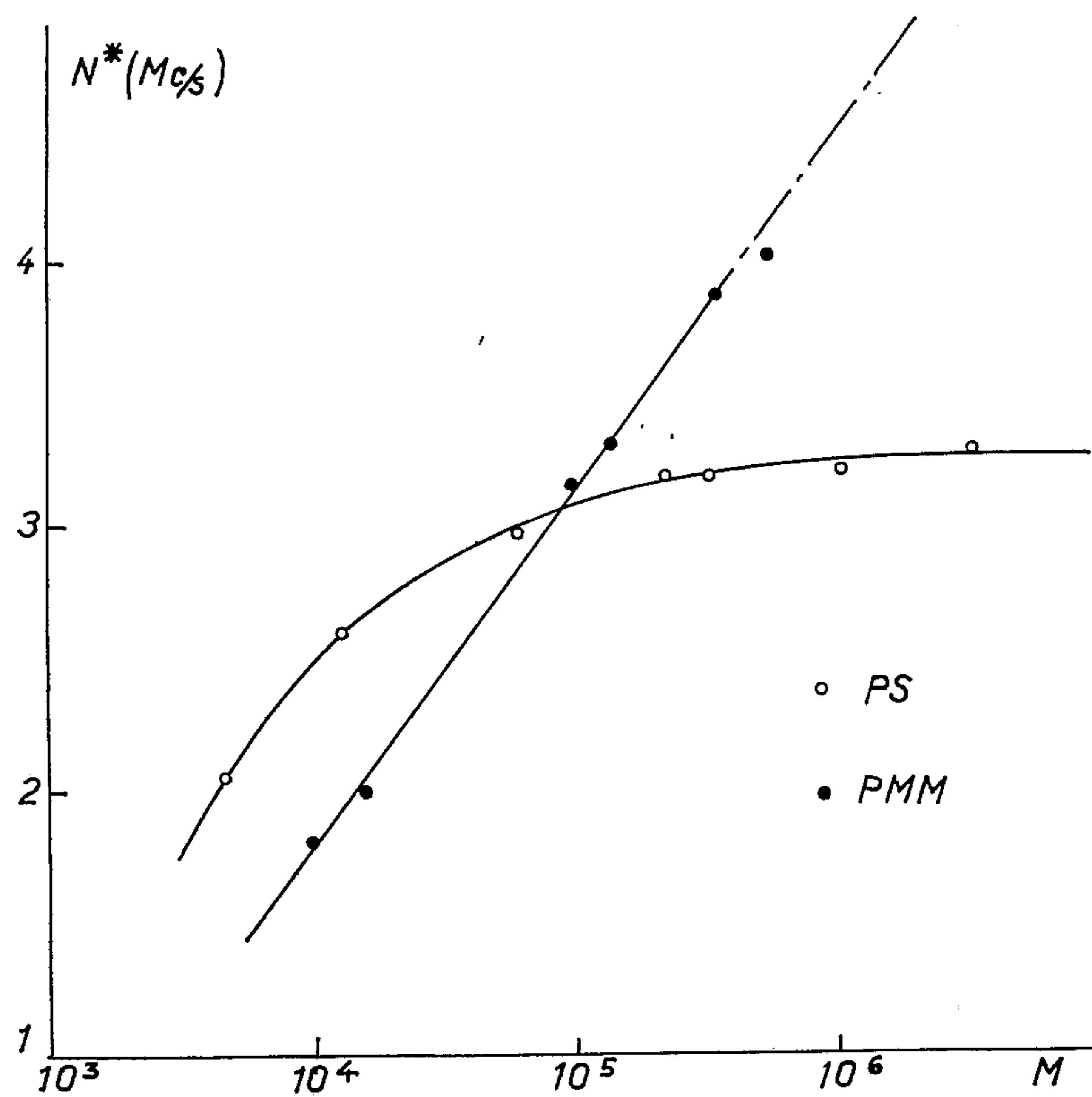


Fig. 2.

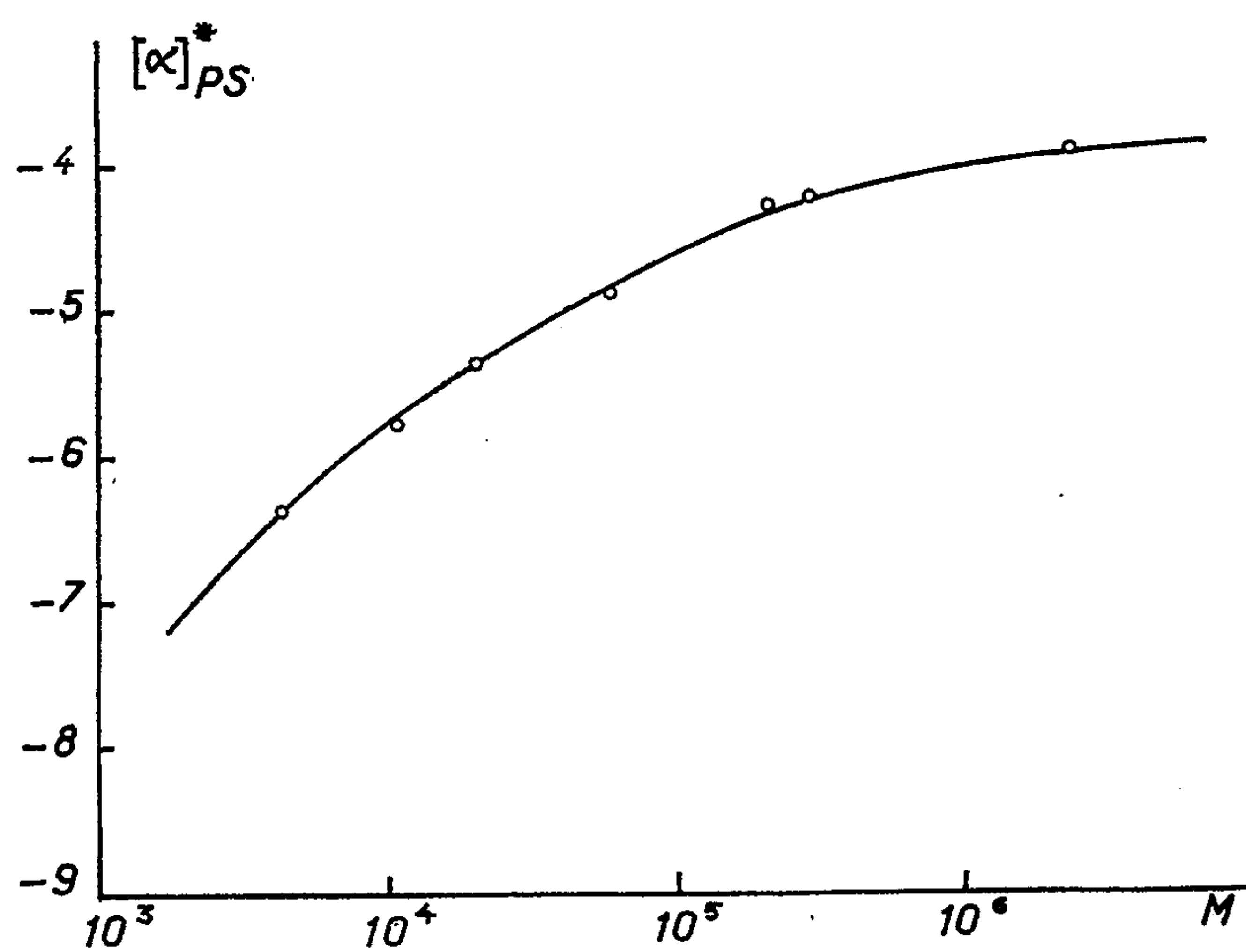


Fig. 3.

On reconnaît sur la courbe 1 le comportement précédemment décrit pour le polystyrène dans le benzène [1], c'est-à-dire l'existence d'une brusque chute d'absorption dans un domaine étroit de fréquences. La fréquence inflexionnelle correspondante sera appelée ici N^*_{PS}.

Dans le cas du polyméthacrylate de méthyle on observe deux chutes successives. La première est rapide, et analogue à celle du polystyrène; la fréquence inflexionnelle correspondante sera appelée N^*_{PMM}.

Le polyacrylate de méthyle présente une seule chute, beaucoup moins brusque, analogue à la deuxième chute enregistrée pour le polyméthacrylate de méthyle.

Le *n*-octacosane ne présente aucune variation d'absorption spécifique dans le domaine de fréquences exploré. Le degré de polymérisation de ce produit est inférieur à celui des trois précédents; mais pour une autre chaîne sans groupements latéraux, un polyoxyéthylène glycol de masse $M = 3\,000$, de degré de polymérisation comparable à celui des autres produits étudiés, nous n'avons également observé aucune variation d'absorption.

Des résultats analogues ont été obtenus pour des solutions de ces polymères à d'autres concentrations. On a constaté que, comme dans le cas du polystyrène [où N^*_{PS} était indépendant de la concentration [1]], les différentes fréquences inflexionnelles sont insensibles à la concentration.

2. INFLUENCE DE LA MASSE MOLÉCULAIRE. — *a. Sur les fréquences inflexionnelles.* — La figure 2 montre les variations de N^*_{PS} et N^*_{PMM} en fonction du logarithme de la masse moléculaire M.

On notera que N^*_{PS} tend vers une limite aux grandes valeurs de M, pratiquement atteinte pour $M = 2.10^5$, tandis que N^*_{PMM} continue de croître au-delà de $M = 10^6$.

b. Sur les chutes d'absorption. — La figure 3 montre les variations de l'absorption intrinsèque haute fréquence $[\alpha]^*$ avec le logarithme de M pour le polystyrène; ($[\alpha]^*_{PS} = \lim[(\alpha - \alpha_0)/\alpha_0 c]_{c \to 0}$ pour $N > N^*_{PS}$).

Les principales conclusions de cette étude sont les suivantes : *a.* le nombre et la raideur des chutes d'absorption dépendent de la structure du motif élémentaire, c'est-à-dire essentiellement des groupements latéraux, puisque les chaînes 1, 2, 3, 4 ont le même squelette; *b.* pour chaque polymère, les valeurs numériques des fréquences inflexionnelles sont insensibles à la concentration et varient avec le degré de polymérisation (selon des lois différentes pour les différents polymères).

(*) Séance du 5 avril 1961.

(1) R. CERF, R. ZANA et S. CANDAU, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 681.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg.*)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Étude cinétique du système urée-uréase à l'aide du microcalorimètre différentiel E. Calvet.* Note (*) de Mlle **Viviane Durand**, présentée par M. Georges Champetier.

L'hydrolyse de l'urée catalysée par l'uréase est étudiée en enregistrant simultanément la variation de débit thermique au microcalorimètre, et les variations de conductibilité et de pH.

Le microcalorimètre différentiel et à compensation de E. Calvet nous a permis d'enregistrer directement la variation du débit thermique en fonction du temps au cours de l'évolution de systèmes complexes tels que certains mécanismes enzymatiques.

Nous avons réalisé toute une série d'essais de longue durée (de 24 à 48 h) sur l'hydrolyse de l'urée catalysée par l'uréase en nous plaçant initialement dans les conditions proposées par Sumner [2] pour la détermination des activités uréolytiques, et en modifiant ensuite progressivement le rapport des concentrations de l'enzyme et du substrat.

Les essais ont été faits en présence de tampon aux phosphates. Les solutions d'enzyme contenaient de 0,10 à 2 unités Sumner/ml.

La variation du rapport des concentrations de l'enzyme et du substrat entraîne en présence de tampon phosphates, une modification de la forme des thermogrammes qui traduit une évolution progressive depuis un type correspondant à une vitesse d'hydrolyse décroissant régulièrement à des types présentant des maximums secondaires de vitesse.

1. Tampon phosphates 0,2 M; urée 3 % : 10 ml; uréase = 0,23 unités/ml : 0,3 ml.
2. » » 0,2 M; » 1 % : 10 ml; » = 0,18 » 1 ml.
3. » » 0,2 M; » 1,5 % : 5 ml; » = 0,23 » 1 ml.

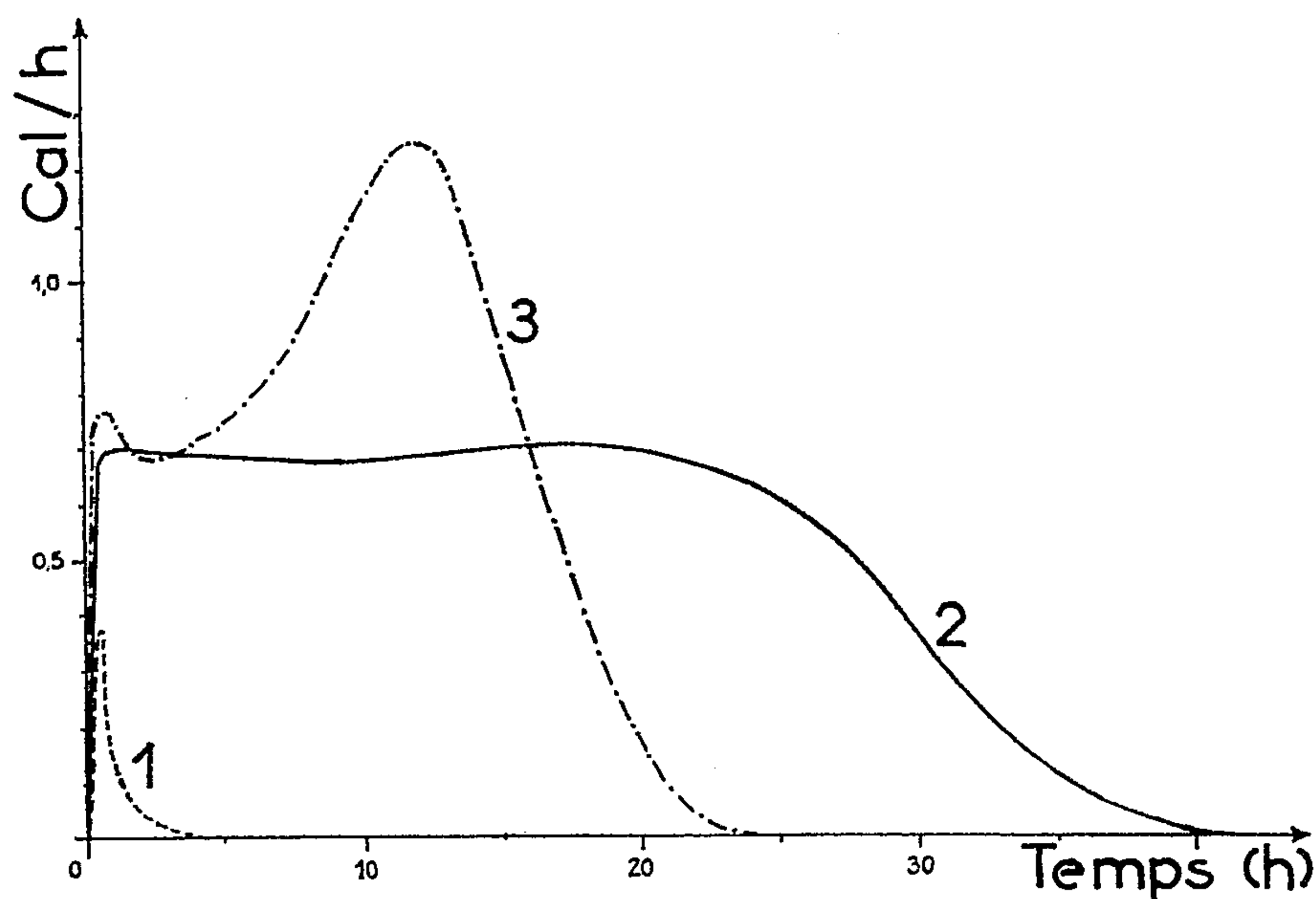


Fig. 1.

Ces thermogrammes mettent très nettement en évidence l'inhibition du système en présence d'excès d'urée (n° 1 : urée à 3 %) et confirment sur ce point parfaitement les données de Laidler et Hoare [3].

Des mesures de conductibilité ont été réalisées parallèlement aux essais calorimétriques. Bien que les mécanismes élémentaires de l'hydrolyse ne soient pas entièrement élucidés, et que les produits intermédiaires soient mal connus, on peut admettre que le résultat global peut se schématiser sous la forme



$$H_2NCONH_2 + 2H_2O \rightarrow CO_3(NH_4)_2.$$

A l'augmentation de la quantité d'ions NH_4^+ dans la solution correspond une diminution de la résistivité, qu'il est possible d'enregistrer.

De plus, bien que ces hydrolyses soient toujours réalisées en présence de tampon relativement concentré, les quantités d'ions NH_4^+ formées au cours de la réaction sont assez importantes pour modifier de façon sensible au bout d'un certain temps le pH de la solution. Il nous a paru intéressant d'étudier cette variation de pH. Compte tenu du coefficient tampon de la solution utilisée (dont la courbe d'alcalinisation est connue), la variation de pH au cours de l'hydrolyse permet de suivre également l'état d'avancement de la réaction bien que la modification de pH puisse influencer la vitesse de réaction.

Nous donnons ici les trois courbes simultanées de thermocinétique, de variation de conductibilité et de variation de pH correspondant à un système ainsi défini : tampon phosphates : 0,2 M; urée 1,5 % : 5 ml; uréase 1 % : 1 ml; activité uréolytique : 0,2 unités/ml.

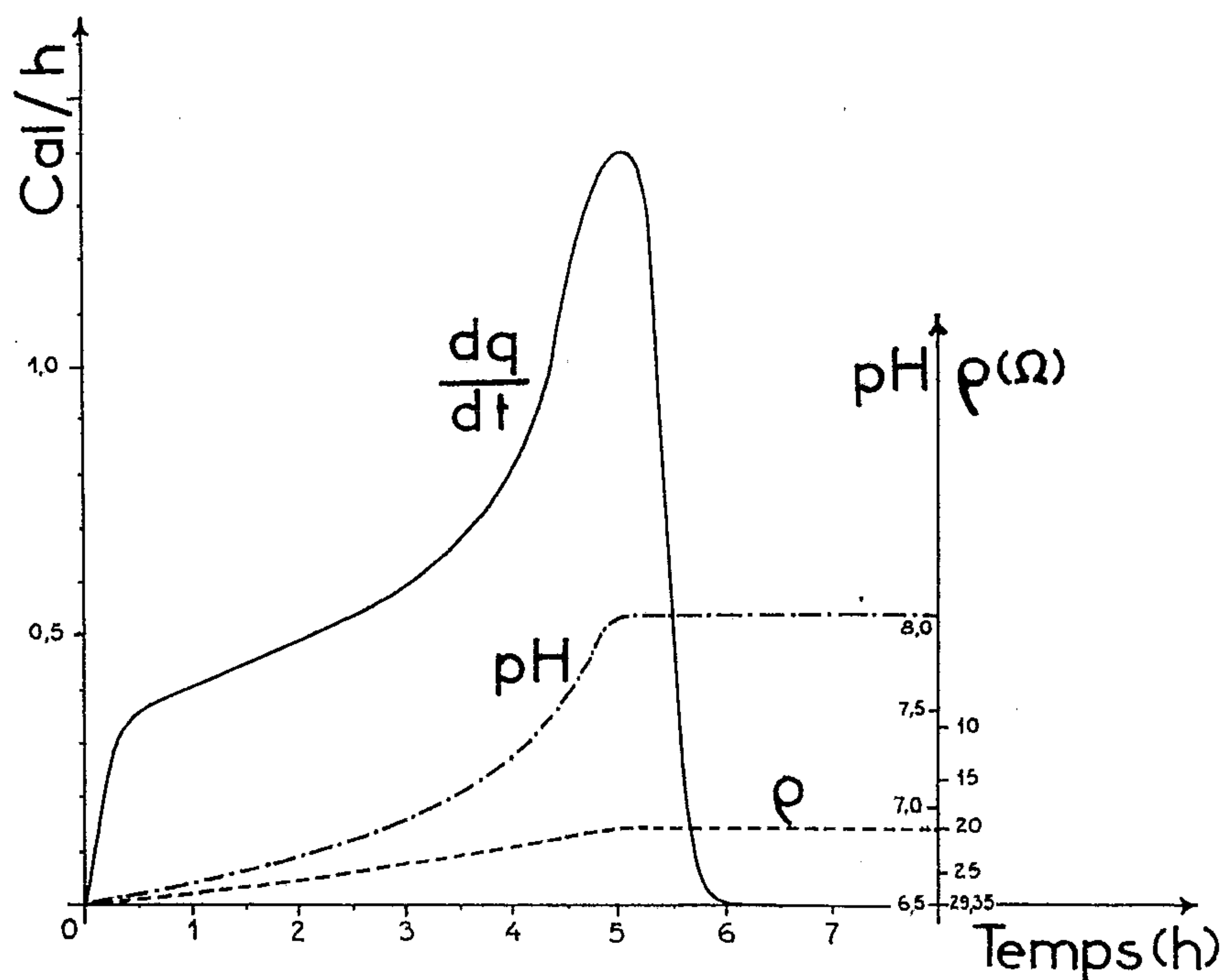


Fig. 2.

Le thermogramme traduit évidemment les variations du débit thermique en fonction du temps soit dq/dt tandis que les enregistrements de conductibilité et de pH donnent une courbe fonction des quantités totales de produits présents à un instant donné. Ces deux dernières courbes représentent donc une forme intégrale par rapport au thermogramme.

Il est intéressant de constater la remarquable concordance qui existe entre les trois enregistrements (compte tenu de l'intervention de la constante de temps du microcalorimètre, au départ et lors du retour au zéro à la fin de la réaction (4). Il est possible par conséquent d'étudier sous trois aspects différents, la vitesse de l'hydrolyse enzymatique de l'urée. On peut y adjoindre également les courbes donnant en fonction du temps les quantités d'ions NH_4^+ formées, déterminées par colorimétrie en présence de réactif de Nessler.

Dans le cas où des phénomènes thermiques secondaires sont susceptibles de se produire (phénomènes d'adsorption, formation de complexes enzyme-substrat, par exemple) la comparaison de ces différentes courbes entre elles peut permettre de déterminer les quantités de chaleur qui sont imputables à l'hydrolyse proprement dite d'une part, et aux autres phénomènes secondaires d'autre part.

(*) Séance du 27 mars 1961.

(1) E. Calvet et H. Prat, *Microcalorimétrie*, Masson, Paris, 1956.

(2) J. B. Sumner et D. B. Hand, *J. Biol. Chem.*, 76, 1928, p. 149-162.

Soit : 1 ml de solution d'urée à 3 % + 1 ml de solution enzymatique dans un tampon phosphates à pH 7 à 20°. L'unité Sumner est la quantité d'uréase qui produit en 5 mn 1 mg d'azote ammoniacal.

(3) M. J. Laidler et J. P. Hoare, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 2699-2702.

(4) E. Calvet et F. Camia, *J. Chim. Phys.*, 1958, p. 818-826.

(*Institut de Microcalorimétrie et de Thermogenèse, Marseille, 35 bis, rue de Turenne, Bouches-du-Rhône.*)

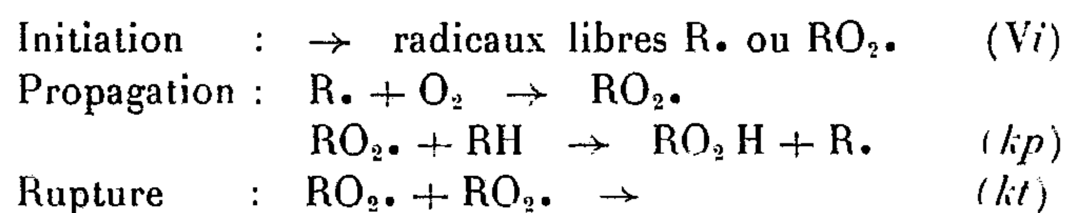
CHIMIE GÉNÉRALE. — *Initiation hétérogène des réactions en chaînes : cas des autoxydations en phase liquide.* Note (*) de

M. **Jacques Burger**, Mlles **Colette Meyer**, **Geneviève Clément** et M. **Jean-Claude Balaceanu**, présentée par M. Paul Pascal.

On a montré qu'au cours d'une réaction d'oxydation d'oléfine par l'oxygène en phase liquide, de petites quantités d'oxydes métalliques (CuO, MnO_2, Cr_2O_3, $NiO + Cr_2O_3$) jouent le rôle d'initiateur. La période d'induction est supprimée, la vitesse d'oxydation est augmentée. Les données cinétiques conduisent à interpréter cet effet comme une initiation hétérogène de la réaction d'oxydation en chaînes.

Les théories actuelles de la physique du solide amènent à considérer les semi-conducteurs comme des corps pourvus de valences libres [1]. Ces solides pourraient donc être utilisés pour initier des réactions en chaînes par radicaux. On signale, du reste, dans quelques travaux, un certain nombre de réactions hétérohomogènes mises en évidence, soit par calorimétrie différentielle [1], soit par la réduction des périodes d'induction [2].

Cette hypothèse de l'initiation hétérogène par un solide a été examinée en choisissant, comme réaction en chaîne, la réaction d'autoxydation d'un hydrocarbure par l'oxygène en phase liquide. Les réactions d'autoxydation sont, en effet, bien connues, aisées à suivre expérimentalement et d'une interprétation sûre. Leur mécanisme est le suivant [3], [4] :



Ce schéma réactionnel conduit à l'expression de la vitesse

$$V = Vi^{\frac{1}{2}}\, kp\, kt^{-\frac{1}{2}}\, [RH].$$

L'initiation de telles réactions est effectuée, en général, à l'aide d'initiateurs tels que les peroxydes et les azonitriles dont la décomposition thermique fournit des radicaux libres. En l'absence d'initiateur, la réaction d'oxydation présente une période d'induction à la fin de laquelle se forme une très faible quantité d'hydroperoxyde qui, en se décomposant, finit par jouer le rôle d'un initiateur dont la concentration croît constamment.

Dans le présent travail, nous avons mis en évidence l'action initiatrice des semi-conducteurs en étudiant l'oxydation d'une oléfine liquide en présence d'une certaine quantité d'un oxyde métallique mis en suspension dans l'oléfine. L'étude a été effectuée sur le cyclohexène et le méthyl-2-butène-2 en présence d'oxydes de métaux à plusieurs valences tels que CuO, MnO_2, Cr_2O_3 et le mélange à parties égales $NiO + Cr_2O_3$. La technique expérimentale consiste à agiter la suspension de solide dans l'hydro-

carbure, dans un récipient thermostaté relié à une burette à oxygène. L'agitation est suffisante pour que les phénomènes de diffusion ne soient plus limitatifs. La réaction est suivie en fonction du temps par la mesure du volume d'oxygène absorbé à pression constante, et par dosage des hydroperoxydes formés ([5]). Suivant les expériences, on constate un rendement par rapport à l'oxygène consommé de 80 à 95 % en hydroperoxyde de cyclohexényle et de 35 à 70 % en hydroperoxydes de méthyl-2-butényle. Avec tous les oxydes utilisés, on a obtenu un effet important se traduisant :

1° par la suppression de la période d'induction. Alors qu'à 60°, le cyclohexène exempt de traces d'hydroperoxyde ne s'oxyde qu'après une période d'induction d'au moins 1 h, il s'oxyde immédiatement en présence d'oxyde métallique. De même, la période d'induction est nulle dans le cas du méthyl-2-butène-2 à 25°, alors qu'il ne s'oxyde pas à cette température en présence d'un initiateur classique;

2° par l'augmentation de la vitesse initiale d'oxydation.

Ainsi, pour le cyclohexène, on obtient les résultats suivants, en comparant avec des initiateurs classiques, à température et concentration égales ([6]) :

Initiateur.	Concentration de l'initiateur (mol/l).	Vitesse d'oxydation (mol/l/s).	Température (°C).
Hydroperoxyde de cyclohexényle	0,035	4.10^{-6}	60
CuO	0,035	22 »	60
Peroxyde de benzoyle	0,5	45 »	45
CuO	0,5	83 »	45
ADBN	0,06	34 »	60
CuO	0,06	31 »	60

De même, le méthyl-2-butène-2 s'oxyde à 25° avec une vitesse de $1,5.10^{-5}$ mol/l/s en présence de MnO_2 à la concentration de 60 g/l, alors que sa vitesse d'oxydation est nulle à cette température dans les conditions habituelles d'oxydation.

On voit donc que les oxydes métalliques apparaissent comme des agents activants de cette réaction. Pour confirmer l'hypothèse d'une initiation de chaînes par le solide, nous avons étudié les caractéristiques cinétiques de cette réaction et montré qu'elles correspondent à celles de la réaction en chaîne avec une initiation homogène :

1° par rapport à la concentration en oxyde, la réaction présente un ordre voisin de 1/2, sauf pour les faibles quantités de solide. Ce résultat, indépendant de la vitesse d'agitation, est en accord avec le schéma général des réactions d'autoxydation, si l'on admet que la vitesse d'initiation est proportionnelle à la masse de solide.

Par ailleurs, l'énergie d'activation apparente de la réaction est de 12 000 cal/mole [ce qui conduirait à la valeur de 7 000 cal/mole pour l'initiation, si l'on admet la valeur classique de 8 500 cal/mole pour la propagation ([7])];

2° par rapport à l'oxygène, la réaction est d'ordre 0 lorsque la pression d'oxygène varie de 260 à 460 mm Hg. Si l'oxyde métallique intervenait comme catalyseur et non comme initiateur de chaînes, la vitesse d'oxydation dépendrait de la pression, à moins d'admettre une saturation du catalyseur; elle devrait aussi présenter un ordre 1 par rapport au solide, alors que l'ordre obtenu expérimentalement est légèrement supérieur à 1/2.

Remarquons, enfin, que le mécanisme n'est pas celui d'une réaction en chaînes branchées dégénérées dans laquelle le solide décomposerait l'hydroperoxyde, car il faudrait que celui-ci ait eu le temps de se former et il y aurait alors une période d'induction. Ce dernier type de réaction est observé en présence de solides tels que l'alumine ou le quartz qui augmentent la vitesse d'oxydation mais ne suppriment pas la période d'induction.

L'action initiatrice des oxydes métalliques dans cette réaction d'oxydation est donc mise en évidence par la suppression de la période d'induction et le déclenchement immédiat d'une réaction qui a tous les caractères chimiques et cinétiques d'une réaction en chaînes par radicaux libres. D'après le mécanisme classique des réactions en chaîne à rupture biparticulaire, la vitesse globale de ces réactions varie comme la racine carrée de la vitesse d'initiation : c'est approximativement ce que l'on a observé en étudiant l'influence de masses suffisantes d'oxyde sur la vitesse d'oxydation.

Cette étude met en évidence, par ailleurs, l'intérêt des réactions d'autoxydation et, d'une façon générale, des réactions en chaînes pour détecter l'existence de valences libres en multipliant leur action par la longueur de la chaîne.

(*) Séance du 5 avril 1961.

(1) N. N. SEMENOV, *Some problems of chemical kinetics and reactivity*, Pergamon Press, London, 1958.

(2) M. PAGET et R.-M. UTRILLA et J.-C. BALACEANU, *Contribution à l'oxydation catalytique et thermique du propane en formol*, à paraître au *Bulletin de la Société de Chimie*, 1961.

(3) J. L. BOLLAND, *Quart. Rev.*, 3, 1949, p. 1.

(4) J. C. JUNGERS et coll., *Cinétique chimique appliquée*, Technip, Paris, 1958.

(5) C. D. WAGNER, R. H. SMITH et E. D. PETERS, *Analytical chemistry*, 19, 1947, p. 979.

(6) Il est à remarquer que la comparaison à molarité égale, entre initiateur dissous et initiateur solide, est défavorable au solide dont l'activité est localisée à la surface.

(7) J. L. BOLLAND, *Trans. Faraday Soc.*, 46, 1950, p. 358.

(*Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude de la décomposition thermique des séléniates simples et doubles de cobalt et de potassium, rubidium et césium.* Note (*) de Mme **Colette Malard**, présentée par M. Marcel Delépine.

Pour des températures régulièrement croissantes allant de 20 à 1000°, les séléniates doubles de cobalt et de potassium, rubidium et césium passent par plusieurs états intermédiaires pour arriver au mélange séléniate alcalin et oxyde CoO. Le séléniate de cobalt donne finalement le mélange CoO et Co_3O_4. Les séléniates alcalins sont stables.

Nous avons suivi la décomposition thermique des séléniates simples et doubles de cobalt et de potassium, rubidium et césium par thermogravimétrie à température régulièrement croissante et par observation aux rayons X des états intermédiaires.

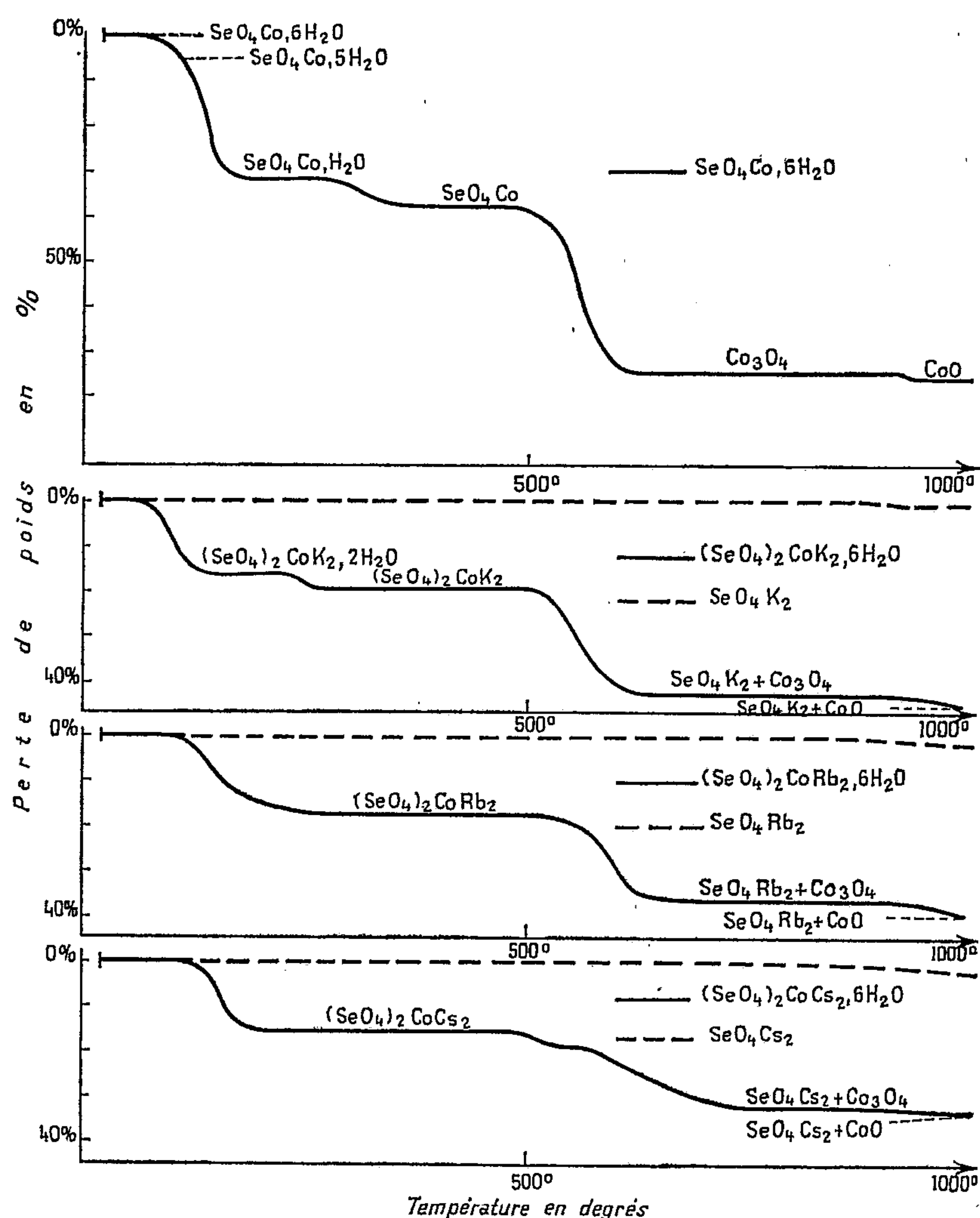
La thermobalance utilisée est du type Chévenard-Joumier. Nous l'avons fait fonctionner à l'air ambiant, la vitesse de chauffe étant réglée à 150°/h et les prises d'essai de 0,5 g environ, comme dans nos études précédentes [1], [2].

Nous avons obtenu les diagrammes X de Debye et Scherrer avec la radiation $K_\alpha Fe$ et une chambre standard de 240 mm de circonférence. Les échantillons sont placés dans des tubes en verre de Lindeman. En dehors des corps de départ, les résidus à haute température sont refroidis et observés à la température ordinaire. Par cette méthode, nous avons suivi tous les accidents des courbes thermogravimétriques, ce qui nous a permis de caractériser les différents composés et de calculer les distances réticulaires de chacun.

La figure résume les résultats thermogravimétriques. Le séléniate de cobalt hexahydraté se décompose vers 45° et donne le pentahydrate (90-100°), le monohydrate (180-270°), le sel anhydre (360-460°), l'oxyde Co_3O_4 (620-920°), puis l'oxyde CoO avec des traces d'oxyde Co_3O_4 jusqu'à 1000°. Bien que la courbe ne présente pas de palier pour le pentahydrate, mais seulement un coude, le corps a été isolé et caractérisé par son diagramme aux rayons X. Pour les différents hydrates et le sel anhydre, nos résultats concordent avec ceux donnés par Klein [3]. L'oxyde Co_3O_4 n'a pas été obtenu par Genois [4] qui opérait à température constante.

Les séléniates doubles de cobalt et de potassium, rubidium et de césium hexahydratés se comportent de manière analogue, mais seul celui de potassium nous a donné un dihydrate (140-240°) cristallisé et caractérisé aux rayons X. Ces trois séléniates doubles commencent à se décomposer entre 80-110°. Les séléniates doubles anhydres se forment vers 260° et sont stables jusqu'aux environs de 480°; leur décomposition aboutit au mélange séléniate alcalin et oxyde Co_3O_4, entre 650-700° et 850-900°. Ensuite les courbes indiquent une nouvelle perte de poids qui n'est pas

terminée à 1000°. Les diagrammes de rayons X à cette dernière température mettent en évidence un mélange de séléniate alcalin et d'oxyde CoO. Les courbes thermogravimétriques des séléniates doubles cobalt-rubidium et cobalt-césium présentent un ralentissement pour une composition avoisinant le dihydrate et nous avons essayé de caractériser les composés



Perte de poids en pour-cent en fonction de la température en degré.

correspondants aux rayons X. Tous les clichés pris dans ces domaines ne présentent pas de raies, ce qui semble indiquer que les corps sont amorphes ou en transformation. Ces dihydrates ont été signalés par Ferguson (5) au cours d'une étude par les tensions de dissociation. Un contrôle aux rayons X pour le ralentissement de perte de poids observé entre 520 et 570° ne nous a pas indiqué de composé nouveau : les clichés n'offrent pas de raies ou celles du mélange séléniate alcalin et trace de l'oxyde Co_3O_4.

L'évolution thermogravimétrique des séléniates alcalins a été suivie antérieurement ([1]). L'étude aux rayons X des différents résidus précise la *stabilité des séléniates alcalins* jusqu'à 1000°; les diagrammes deviennent de plus en plus nets au fur et à mesure que la température s'élève. Les légères pertes de poids enregistrées à partir de 800° pour le potassium, 750° pour le rubidium, 700° pour le césium semblent dues à une vaporisation à haute température.

(*) Séance du 20 mars 1961.

([1]) N. DEMASSIEUX et C. MALARD, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1429 et 1544; 248, 1959, p. 805.

([2]) C. MALARD, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2761.

([3]) KLEIN, *Thèse*, *Ann. Chim.*, 14, 1940, p. 263.

([4]) GENOIS, *Thèse*, Montpellier, 1945, n° 299.

([5]) FERGUSON, *J. Chem. Soc.*, 1925, p. 2096.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la pyrolyse de quelques composés organiques de vanadyle.* Note (*) de MM. **Jacques Pâris** et **Jean-Claude Merlin**, présentée par M. Georges Champetier.

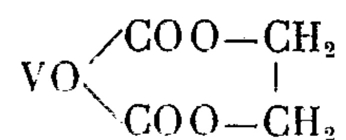
Les méthodes d'obtention de quelques composés organiques du vanadyle (formiate, acétate, citrate et succinate) ont été précisées. L'étude de leur pyrolyse, à l'air, sous vide ou en atmosphère, soit inerte, soit réductrice, ont permis de dégager les principaux résultats suivants : 1° la décomposition de ces sels, à l'air, aboutit régulièrement à V_2O_5; 2° la pyrolyse sous vide des composés riches en carbone (citrate, succinate) conduit à un mélange d'oxyde et de carbure VC; celle du formiate aboutit à des oxydes amorphes à 250° C, susceptibles de perdre de l'oxygène en fonction du vide et de la température; 3° la pyrolyse en atmosphère réductrice (H_2) conduit, dans le cas du formiate, à V_2O_3 amorphe qu'on peut stabiliser par cristallisation à 800°.

Les sels organiques du vanadium tétravalent ont été signalés depuis fort longtemps ([1]), ([2]), ([3]), mais on ne trouve jusqu'à présent aucun renseignement sur leur pyrolyse dans la littérature. Nous avons donc repris l'étude du formiate, de l'acétate, du succinate et du citrate de vanadyle, tant au point de vue de leur préparation qu'à celui de leur décomposition.

Par dissolution de l'hydroxyde de vanadyle dans l'acide formique, ou réduction d'anhydride vanadique en suspension dans une solution aqueuse d'acide formique par l'hydrogène sulfuré, on obtient des cristaux bleus, stables à l'air, répondant à la formule $VO(HCOO)_2\ 1\ H_2O$. Nous n'avons jamais pu retrouver le composé signalé par Gain ([1]) : $(CHO_2)_2\ V_2O_4\ 2\ H_2O$.

La dissolution de VO_2H_2O dans une solution aqueuse d'acide acétique en atmosphère inerte, préconisée par Gain ([1]) pour l'obtention de l'acétate $(CH_3COO)_2\ V_2O_4\ 5\ H_2O$ conduit à un mélange d'oxydes de vanadium compris entre VO_2 et V_2O_5. Nous avons préparé l'acétate anhydre $VO(CH_3COO)_2$ par action de l'acide acétique pur sur VO_2H_2O en atmosphère inerte. Les cristaux verts obtenus s'hydrolysent facilement, à l'air humide en libérant de l'acide acétique.

L'attaque de l'hydroxyde de vanadyle rose par une solution aqueuse d'acide succinique, à chaud, en atmosphère inerte, conduit au succinate anhydre jaune :



conforme au sel signalé par Grippa ([2]).

La réduction de l'anhydride vanadique en suspension dans une solution aqueuse d'acide citrique et de citrate d'ammonium conduit à une solution bleue qui, par évaporation, laisse déposer des cristaux bleus stables à l'air auxquels nous avons attribué la formule :



$$NH_4[(VO)_2O(C_6H_5O_7)]5H_2O.$$

La pyrolyse de ces composés organiques, suivie par analyse thermogravimétrique dans différentes conditions, conduit à des oxydes qui se révèlent, à l'analyse aux rayons X, stœchiométriques ou non, amorphes ou finement cristallisés, particulièrement intéressants dans le cas du formiate de vanadyle. L'acétate se décomposant déjà partiellement à l'air ne nous a pas donné de résultats très significatifs lors de sa pyrolyse.

Le succinate chauffé à l'air entre 250 et 380° C et le citrate dès 60° C mais plus rapidement entre 200 et 370° C aboutissent à un résidu d'anhydride vanadique. Le citrate de vanadyle anhydre n'a pu être préparé.

Sous vide, la décomposition se fait en deux étapes : jusqu'à 400° C elle conduit à un mélange de carbone et d'oxydes de vanadium intermédiaires entre VO_2 et V_2O_3; puis de 400 à 800° C, la réduction de plus en plus rapide de ces oxydes par le carbone aboutit à un mélange de sesquioxyde V_2O_3 et de monocarbure VC. Remarquons qu'une carburation de vanadium n'a jamais été signalée à des températures aussi basses.

La courbe thermogravimétrique effectuée avec une thermobalance Chevenard en atmosphère ordinaire avec un programme de montée de température de 90°/h montre que la déshydratation et la décomposition du formiate de vanadyle se poursuivent en même temps entre 150 et 250° C pour aboutir à de l'anhydride vanadique.

La pyrolyse entre 150 et 250° C, en atmosphère inerte (azote ou argon), de ce même composé laisse un résidu noir, amorphe, très oxydable à l'air, ce qui rend son analyse chimique très peu précise.

Si, par contre, nous faisons subir à ce résidu amorphe un chauffage sous argon pur et sec pendant 12 h à 700° C, cette poudre cristallise et devient ainsi moins sensible à l'oxydation : nous avons par ce traitement « stabilisé » la phase. L'analyse chimique et les distances interréticulaires comparées à celles d'Andersson ([4]) démontrent qu'il s'agit d'un oxyde non stœchiométrique $VO_{1,85}$. La courbe thermogravimétrique effectuée à l'aide d'une thermobalance Ugine-Eyraud montre que le formiate se décompose sous vide entre 150 et 250° C pour donner un oxyde amorphe très oxydable à l'air, qui peut perdre de l'oxygène si l'on continue de chauffer sous vide jusqu'à 800° C. Le résidu de pyrolyse dépend alors des conditions expérimentales : degré de vide, température, durée de maintien à une température donnée, comme le montrent nos résultats résumés dans le tableau suivant :

Expérience.	Vide (mm Hg).	Température (°C).	Oxyde obtenu.
1............	1.10^{-3}	250	Amorphe, oxydable à l'air
2............	1.10^{-1}	450 (12 h)	VO_2 finement cristallisé
3............	1.10^{-2}	800	$VO_{1,85}$
4............	1.10^{-3}	850	$VO_{1,60}$

L'oxyde amorphe obtenu par décomposition sous vide du formiate de vanadyle entre 150 et 250° C est donc particulièrement réactif : chauffé sous vide il perd de l'oxygène d'autant plus facilement que le vide est

meilleur et la température plus élevée. Par contre, la pyrolyse de l'hydroxyde de vanadyle, même sous une pression de 10^{-3} mm Hg et à une température de 800° C aboutit à un dioxyde VO_2 stœchiométrique.

La décomposition du formiate de vanadyle en atmosphère d'hydrogène pur conduit entre 150 et 250° C à un oxyde amorphe très oxydable à l'air qui, stabilisé par chauffage sous argon à 800° C pendant 12 h, correspond au sesquioxyde V_2O_3. Quelles que soient les conditions de montée de température et la température finale à laquelle on termine la réduction par l'hydrogène, nous n'avons jamais pu obtenir un oxyde inférieur au sesquioxyde. Par ailleurs, il n'est pas nécessaire d'effectuer la réduction au moment de la décomposition du formiate pour arriver à ce stade. L'action de l'hydrogène à 250° C sur l'oxyde amorphe obtenu par décomposition du sel organique sous argon, conduit encore après stabilisation (sous argon à 800° C) au sesquioxyde V_2O_3. Remarquons, que dans ces mêmes conditions, l'hydrogène réduit seulement partiellement le dioxyde cristallisé VO_2 en un oxyde non stœchiométrique $VO_{1,75}$.

L'intérêt de l'oxyde V_2O_3 amorphe obtenu à basse température mérite d'être signalé en raison de sa très grande réactivité que nous avons mise en évidence, d'une part en suivant son oxydation à l'air et d'autre part, en montrant qu'à la différence du sesquioxyde cristallisé, il se dissout dans les acides (possibilité d'obtention de solutions de sels vanadeux).

(*) Séance du 27 mars 1961.

(1) G. GAIN, *Ann. Chim. Phys.*, [8], 14, 1908, p. 224.
(2) A. GRIPPA, *Ann. Chim. Applicata*, 20, 1930, p. 244.
(3) G. CANNERI, *Gazz. Chim. Ital.*, 56, 1926, p. 637.
(4) G. ANDERSSON, *Acta Chem. Scand.*, 8, 1954, p. 1599.

(Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences, Lyon.)

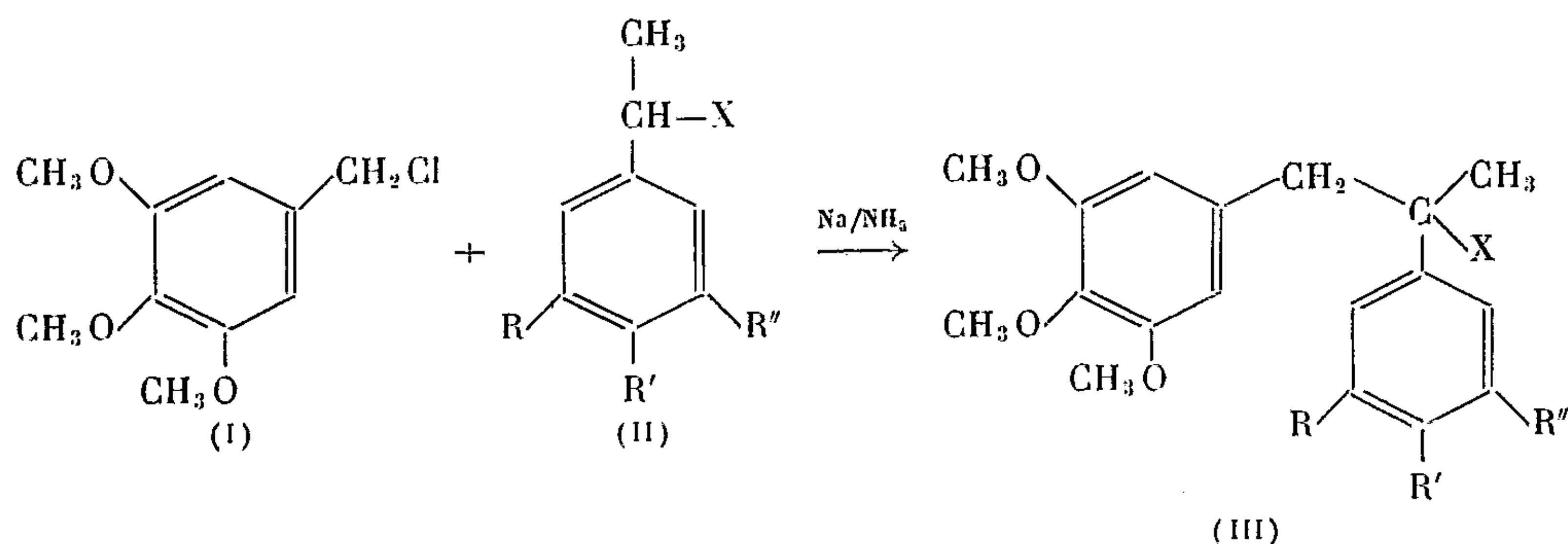
CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation de quelques dérivés α-disubstitués de la mescaline.* Note (*) de MM. **Ghislain Schwachhofer** et **Jean Chopin**, présentée par M. Marcel Delépine.

Une série de dérivés α-méthylés α-arylés de la mescaline et de dérivés β-méthylés β-arylés de son homologue supérieur ont été préparés à partir des nitriles obtenus par condensation du chlorure de triméthoxy-3.4.5 benzyle et de nitriles hydratropiques diversement substitués.

Dans le cadre de recherches sur de nouveaux dérivés de la mescaline (β-triméthoxy-3.4.5 phényléthylamine), susceptibles d'activité psychotropique ou antimitotique, nous avons complété notre précédente synthèse de l'α-diméthylmescaline ([1]) par celle d'une série d'α-méthylmescalines et de β-méthylhomomescalines substituées respectivement en α et en β par un reste arylé.

Nous avons cette fois utilisé une technique entièrement différente, précédemment décrite par l'un de nous ([2]) pour la préparation de l'α-méthyl α-phényl β-anisyléthylamine.

Le chlorure de triméthoxy-3.4.5 benzyle (I) a été condensé dans l'ammoniac liquide avec les dérivés sodés des nitriles hydratropiques (II, X = CN)



dans lesquels R, R′, R″ = H ou OCH_3, conduisant ainsi aux nitriles suivants :

— β-(triméthoxy-3.4.5 phényl) α-méthyl α-phénylpropionitrile (III, X = CN, R = R′ = R″ = H). F 99°; λ_M 269 mμ (log ε = 3,12). Analyse : $C_{19}H_{21}NO_3$, calculé %, C 73,29; H 6,80; trouvé %, 72,96; H 6,82;

— β-(triméthoxy-3.4.5 phényl) α-méthyl α-anisylpropionitrile (III, X = CN, R = R″ = H, R′ = OCH_3). F 129°; λ_M 275 mμ (log ε = 3,36. Analyse : $C_{20}H_{33}NO_4$, calculé %, C 70,36; H 6,79; trouvé %, C 70,50; H 6,91;

— β-(triméthoxy-3.4.5 phényl) α-méthyl α-vératrylpropionitrile (III, X = CN, R = R′ = OCH_3, R″ = H). F 102°; λ_M 278 mμ (log ε 3,59). Analyse : $C_{21}H_{25}NO_5$, calculé %, C 67,90; H 6,78; trouvé %, C 67,93; H 6,83;

— α, β-bis-(triméthoxy-3.4.5 phényl) α-méthylpropionitrile (III,

X = CN, R = R′ = R″ = OCH_3). F 116°; λ_M 270 mμ (log ε 3,21). Analyse : $C_{22}H_{27}NO_6$, calculé %, C 65,82; H 6,78; trouvé %, 65,56; H 6,78.

Ces nitriles ont pu être directement hydrolysés en amides (III, X = $CONH_2$) par l'eau oxygénée en milieu alcalin ([3]) :

— β-(triméthoxy-3.4.5 phényl) α-méthyl α-phénylpropionamide (III, X = $CONH_2$, R = R′ = R″ = H). F 168°. Analyse : $C_{19}H_{23}NO_4$, calculé %, C 69,28; H 7,04; N 4,25; trouvé %, C 69,25; H 7,09; N 4,24;

— β-(triméthoxy-3.4.5 phényl) α-méthyl α-anisylpropionamide (III, X = $CONH_2$, R = R″ = H, R′ = OCH_3). F 198°. Analyse : $C_{20}H_{25}NO_5$, calculé %, C 66,83; H 7,01; N 3,90; trouvé %, C 66,95; H 6,87; N 4,29;

— β-(triméthoxy-3.4.5 phényl) α-méthyl α-vératrylpropionamide (III, X = $CONH_2$, R = R′ = OCH_3, R″ = H). F 155°. Analyse : $C_{21}H_{27}NO_6$, calculé %, C 64,76; H 6,99; trouvé %, C 64,88; H 6,82;

— α, β-bis-(triméthoxy-3.4.5 phényl) α-méthylpropionamide (III, X = $CONH_2$, R = R′ = R″ = OCH_3). F 162°. Analyse : $C_{22}H_{29}NO_7$, calculé %, C 62,99; H 6,97; trouvé %, C 63,21; H 7,04.

Soumises à la dégradation d'Hofmann par l'hypobromite de potassium, ces amides conduisent aux amines (III, X = NH_2) suivantes :

— β-(triméthoxy-3.4.5 phényl) α-méthyl α-phényléthylamine (III, X = NH_2, R = R′ = R″ = H), chlorhydrate. F 205°. Analyse : $C_{18}H_{24}ClNO_3$, calculé %, C 64,00; H 7,11; N 4,14; trouvé %, C 63,95; H 7,23; N 4,04; picrate F 217-220°;

— β-(triméthoxy-3.4.5 phényl) α-méthyl α-anisyléthylamine (III, X = NH_2, R = R″ = H, R′ = OCH_3) chlorhydrate F 205°. Analyse : $C_{19}H_{26}ClNO_4$, calculé %, C 62,04; H 7,12; N 3,80; trouvé %, C 61,58; H 7,12; N 4,16; picrate F 189-191°;

— β-(triméthoxy-3.4.5 phényl) α-méthyl α-vératryléthylamine (III, X = NH_2, R = R′ = OCH_3, R″ = H) chlorhydrate F 183-184°; picrate F 185-188°. Analyse : $C_{26}H_{30}N_4O_{12}$, calculé %, C 52,88; H 5,12; N 9,49; trouvé %, C 52,72; H 5,29; N 9,63;

— α, β-bis-(triméthoxy-3.4.5 phényl) α-méthyléthylamine (III, X = NH_2, R = R′ = R″ = OCH_3) chlorhydrate F 212-215°; picrate F 120-128°. Analyse : $C_{27}H_{32}N_4O_{13}$, H_2O, calculé %, C 50,78; H 5,36; N 8,77; trouvé %, C 50,76; H 5,37; N 8,57.

D'autre part, les nitriles (III, X = CN) précédents ont été réduits par $LiAlH_4$ en homomescalines β-disubstituées (III, X = CH_2NH_2) :

— γ-(triméthoxy-3.4.5 phényl) β-méthyl β-phénylpropylamine (III, X = CH_2NH_2, R = R′ = R″ = H) chlorhydrate F 184°. Analyse : $C_{19}H_{26}ClNO_3$, calculé %, C 64,86; H 7,39; N 3,98; trouvé %, C 64,63; H 7,39; N 4,34; picrate F 150-151°;

— γ-(triméthoxy-3.4.5 phényl) β-méthyl β-anisylpropylamine (III, X = CH_2NH_2, R = R″ = H, R′ = OCH_3) chlorhydrate F 190-192°; picrate F 210°. Analyse : $C_{26}H_{30}N_4O_{11}$, calculé %, C 54,35; H 5,26; N 9,75; trouvé %, C 54,42; H 5,23; N 9,60;

γ-(triméthoxy-3.4.5 phényl) β-méthyl β-vératrylpropylamine (III, $X = CH_2NH_2$, $R = R' = OCH_3$, $R'' = H$) chlorhydrate F 112-113°; picrate F 196-197°. Analyse : $C_{27}H_{32}N_4O_{12}$, calculé %, C 53,63; H 5,33; N 9,26; trouvé %, C 53,44; H 5,49; N 9,27;

— β, γ-bis-(triméthoxy-3.4.5 phényl) β-méthylpropylamine (III, $X = CH_2NH_2$, $R = R' = R'' = OCH_3$) chlorhydrate F 124°; picrate F 168°. Analyse : $C_{28}H_{34}N_4O_{13}$, calculé %, C 52,99; H 5,40; N 8,82; trouvé %, C 52,72; H 5,35; N 8,61.

Les amines (III, $X = NH_2$ et $X = CH_2NH_2$) sont actuellement soumises aux essais physiologiques. Les résultats obtenus feront l'objet d'une autre publication.

(*) Séance du 20 mars 1961.

(1) G. Schwachhofer, J. Chopin et C. Mentzer, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2006.
(2) C. Mentzer et J. Chopin, *Bull. Soc. Chim.*, 15, 1948, p. 586.
(3) C. Noller, *Org. Synth.*, 13, 1933, p. 94.

(*Laboratoire de Chimie biologique, Faculté des Sciences, Lyon.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'analyse structurale des α-dichlorocyclohexanones par spectrométrie et moments dipolaires.* Note (*) de M. **Dang-Quoc-Quan**, présentée par M. Paul Pascal.

On a étudié les conformations des trois α-dichlorocyclohexanones au moyen des spectres ultraviolet et infrarouge et des moments dipolaires. L'isomère cis présente les deux conformations diaxiale et diéquatoriale, persistant même à l'état solide.

Dans deux récentes Notes ([1]), ([2]), nous avons décrit trois dichlorocyclohexanones isomères, et leur avons attribué des structures stéréochimiques. Nous essayons maintenant de préciser leurs conformations par les mesures spectrales et par les moments dipolaires.

Pour l'absorption ultraviolette du carbonyle, nous utilisons la règle de Cookson ([3]), en tenant compte des valeurs obtenues par Allinger ([4]) : un chlore en α du CO produit, s'il est équatorial, un déplacement hypsochrome $\Delta\lambda = -6 \pm 1$, sans modification appréciable du coefficient d'absorption ε; et s'il est axial, un effet, bathochrome $\Delta\lambda = +16 \pm 2$ mμ, avec une augmentation importante de ε ($\Delta\varepsilon \# 34$). Nos mesures ont été faites dans sept solvants de polarité croissante. (tableau I).

Pour la vibration de valence du carbonyle dans l'infrarouge, nous suivons la règle de Corey ([5]), qui indique une variation de fréquence $\Delta\nu_{CO} = +14 \pm 4$ cm^{-1} sous l'influence d'un chlore axial, et $\Delta\nu_{CO} = +28 \pm 3$ cm^{-1} pour un chlore équatorial.

Les moments dipolaires μ, mesurés dans CCl_4, ont été confrontés avec des valeurs théoriques qu'on peut calculer par composition vectorielle des moments individuels, en tenant compte de l'induction mutuelle, comme l'a fait Allinger ([4]) pour la monochlorocyclohexanone (MCCH).

Pour cette cétone, nous avons retrouvé les conclusions d'Allinger : prédominance de la conformation axiale dans les solvants apolaires, réduction de la proportion de cette forme dans les solvants polaires. Nous observons en particulier pour l'ultraviolet des valeurs de Δλ, par rapport à la cyclohexanone (CH) dans le même solvant, particulièrement faibles dans le diméthylsulfoxyde et dans l'eau. Ce dernier solvant est en plus caractérisé par une très faible valeur de ε, ce qui indique une hydratation partielle du carbonyle ([6]).

Parmi les dichlorocyclohexanones, les deux isomères géminé et trans possèdent obligatoirement un chlore axial et un autre équatorial. Les trois types de mesures doivent donc fournir des nombres très voisins pour ces deux composés, et proches de ceux qu'on prévoit. C'est effectivement ce que nous avons trouvé (tableaux I, II et III). Pour l'isomère trans, les valeurs de Δλ, ε, Δν et μ concordent bien avec les valeurs théoriques. Pour

TABLEAU I. — *Ultraviolet.*

Soluté......	CH.		MCCH.			DCCH gem.			DCCH trans.			DCCH cis.		
Solvant.....	λ_m.	ε.	λ_m.	ε.	Δλ.	λ_m.	ε.	Δλ.	λ_m.	ε.	Δλ.	λ_m.	ε.	Δλ.
Hexane............	291	15	304	36	+13	297	47	+ 6	301	54	+10	277 330 (*)	16 3,5	−14 +39
Tétrachlorure de carbone............	291	20	303	39	+12	298	45	+ 7	300	56	+ 8	278 330 (*)	18 3	−13 +39
Dioxanne..........	286	17,5	298	29	+12	296	48	+10	298	55	+12	272	15,5	−14
Chloroforme........	287	21	297	34	+10	295	48	+ 8	297	54	+10	277	18	−10
Alcool 95°..........	282	17	293	22	+11	290	44	+ 8	294	54	+12	272	20	−10
Eau...............	275	25	279	11	+ 4	285	7,5	+10	?	1-2	?	265 ?	3-4	−10
Diméthylsulfoxyde...	286	18,5	287	21,5	+ 1	294	38,5	+ 8	298	64?	+12	271	26	−15
Valeurs théoriques approximatives (**).	-	ε_0	(é) (a)	ε_0+ 0 ε_0+34	− 6 ± 1 +16 ± 2	(éa)	54	+10 ± 3	(éa)	54	+10 ± 3	(éé) (aa)	20 88	−12 ± 2 +32 ± 4

λ_m et Δλ en millimicrons.
(*) Épaulement.
(**) Dans le tétrachlorure de carbone.

TABLEAU II. — *Infrarouge.*

	CH.	MCCH.		DCCH gem.		DCCH trans.		DCCH cis.	
	ν_{CO}.	ν_{CO}.	Δν.	ν_{CO}.	Δν.	ν_{CO}.	Δν.	ν_{CO}.	Δν.
État liquide.................	1 711	1 729 1 745 (*)	18 34	1 739	28	1 739	28	-	-
Solution dans CCl_4...........	1 712	1 727 1 745 (*)	15 33	1 743	31	1 747	35	1 751 1 787	39 76
Solution dans DMSO.........	1 700	-	-	-	-	-	-	1 735 1 774	35 74
Solide en suspension dans le nujol....................	-	-	-	-	-	-	-	1 736 1 776	- -
Valeurs théoriques dans CCl_4...	-	(a) (é)	14 ± 4 28 ± 3	(aé)	42 ± 7	(aé)	42 ± 7	(aa) (éé)	28 ± 8 56 ± 6

ν et Δν en cm^{-1}.
(*) Épaulement.

TABLEAU III. — *Moments dipolaires.*

	CH.	MCCH.	DCCH gem.	DCCH trans.	DCCH cis.
μ trouvé dans CCl_4...........	2,98±0,03	3,41±0,07	3,84±0,04	3,80±0,04	4,60±0,06
μ calculé (± 0,2 D ?).........	-	(a) 3,08 (é) 4,27	(aé) 3,90	(aé) 3,78	(aa) 4,09 (éé) 5,07
μ trouvé sur les tertiobutylés (4).	-	(a) 3,17 (é) 4,29	-	-	-

μ en debyes.

le dérivé géminé, on observe une légère atténuation de leurs valeurs par rapport à la théorie, ce qui peut s'interpréter par un effet de déformation des angles valentiels.

Il existe le cas plus délicat de l'isomère cis qui peut prendre les deux conformations aa et éé. Qualitativement, les trois méthodes indiquent de façon concordante l'existence d'un mélange des deux conformations. Quantitativement, on peut conclure tout au plus à la prédominance de la forme diéquatoriale, contrairement à ce qui a lieu pour la monochlorocyclohexanone ([4]), mais de façon analogue, quoique moins nette, à ce que Corey ([7]) a constaté pour le dérivé dibromé correspondant. Mais la confrontation des résultats des trois méthodes n'est pas satisfaisante.

Les spectres ultraviolets indiquent une forte prédominance de la forme éé. Dans l'hexane et le tétrachlorure de carbone, un épaulement décèle nettement la forme aa. Son intensité, si l'on tient compte de l'exaltation que provoque sur ε un halogène axial, permet d'évaluer l'importance de la forme aa à 5 % environ. Dans les solvants polaires cette forme cesse d'être perceptible.

Les spectres infrarouges présentent deux bandes bien distinctes, aussi bien à l'état solide, qu'en solution. Leurs densités optiques dans CCl_4 font conclure à la présence des deux conformations en quantités à peu près égales, si l'on tient compte de l'effet conformationnel de l'halogène sur l'intensité d'absorption du carbonyle ([8]). Dans le diméthylsulfoxyde, solvant très polaire, l'intensité de la bande de forte fréquence attribuable à la conformation éé (la plus polaire) augmente par rapport à l'autre.

D'après les moments dipolaires également, dans la limite de la précision, qui est faible à cause de l'incertitude des valeurs théoriques, les deux formes existeraient en quantités très voisines.

Nous devons donc conclure que nos données expérimentales actuelles, et peut-être aussi le degré de certitude des règles physicochimiques utilisées, ne sont pas suffisants pour permettre la détermination rigoureuse du pourcentage des isomères rotationnels de la DCCH cis.

(*) Séance du 5 avril 1961.

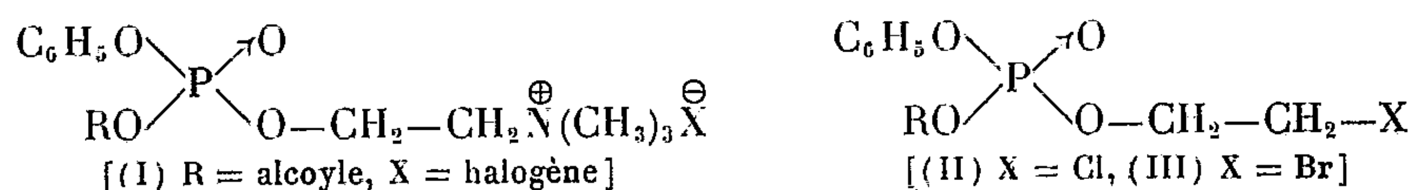
(1) A. KIRRMANN, M. VILKAS et DANG-QUOC-QUAN, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 418.
(2) DANG-QUOC-QUAN, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 426.
(3) D. H. R. BARTON et R. C. COOKSON, *Quart. Rev.*, 10, 1956, p. 44.
(4) N. L. ALLINGER et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 5876.
(5) E. J. COREY et H. J. BURKE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 5418.
(6) DANG-QUOC-QUAN, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2927.
(7) E. J. COREY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 3297.
(8) R. N. JONES et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 2828.

(Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de phosphates de 2-bromoéthyle et de phosphates de phénylalcoylphosphorylcholine.* Note (*) de M. **Jacques Navech**, transmise par M. Max Mousseron.

Les chlorures de phénylalcoylphosphoryle réagissent sur la bromhydrine du glycol pour donner des phosphates de phényle, d'alcoyle et de 2-bromoéthyle qui se combinent avec la triméthylamine pour former des bromures de phénylalcoylphosphorylcholine.

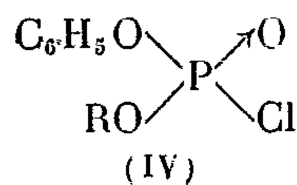
Au cours de nos essais de synthèse d'esters phosphoriques du type (I), nous avons fait réagir la triméthylamine en solution benzénique sur un phosphate de phényle, d'alcoyle et de 2-chloroéthyle (II) dont la préparation a été décrite dans une Note précédente ([1]).



[(I) R = alcoyle, X = halogène] [(II) X = Cl, (III) X = Br]

Divers auteurs ([2]), ([3]) ont fixé la triméthylamine sur des phosphates de 2-chloroéthyle. Néanmoins l'action de la triméthylamine sur (II) ne nous a pas permis d'isoler de composés du type (I) (X=Cl); des cristaux ne commencent à se former qu'au bout de quelques jours et la précipitation ne paraît pas complète avant un mois. Après filtration, on obtient des cristaux qui paraissent être un mélange de (I) et de phosphates d'amine résultant peut-être d'une réaction d'Hofmann sur une liaison P—O—C (quaternisation) ([4]).

Phosphates de phényle, d'alcoyle et de 2-bromoéthyle. — Nous avons pensé que, si l'on remplaçait le chlore par le brome dans (II), la réaction d'Hofmann sur le groupement C—X serait accélérée sans que la réaction de « quaternisation » soit beaucoup affectée. Nous avons donc préparé des phosphates de phényle, d'alcoyle et de 2-bromoéthyle (III) en utilisant la méthode décrite par Hazard, Chabrier, Carayon-Gentil et Fievet ([5]) légèrement modifiée. Nous mélangeons dans l'éther anhydre les quantités



(IV)

équimoléculaires des chlorures de phénylalcoylphosphoryle (IV) ([1]), de bromhydrine du glycol et de pyridine en refroidissant légèrement et en agitant. Au bout de quelques heures, on filtre le précipité de chlorhydrate de pyridine formé. On évapore l'éther. Le liquide ainsi obtenu est indistillable même dans le vide de la trompe à mercure. On se contente de le laver avec une solution aqueuse à 5 % de bicarbonate de sodium puis

avec de l'eau. Après séchage sous vide sur P_2O_5, nous avons obtenu les composés suivants :

Phosphate de phényle, de méthyle et de 2-bromoéthyle (III, $R=CH_3$) : Analyse : $C_9H_{12}O_4PBr$, calculé %, P 10,51; Br 27,12; trouvé %, P 10,23; Br 26,98.

Phosphate de phényle, d'éthyle et de 2-bromoéthyle (III, $R=C_2H_5$) : Analyse : $C_{10}H_{14}O_4PBr$, calculé %, P 10,03; Br 25,89; trouvé %, P 9,97; Br 26,02.

Phosphate de phényle, de propyle et de 2-bromoéthyle (III, $R=C_3H_7$) : Analyse : $C_{11}H_{16}O_4PBr$, calculé %, P 9,59; Br 24,76; trouvé %, P 9,71; Br 24,49.

Phosphate de phényle, de butyle et de 2-bromoéthyle (III, $R=C_4H_9$) : Analyse : $C_{12}H_{18}O_4PBr$, calculé %, P 9,19; Br 23,74; trouvé %, P 9,08; Br 23,55.

Action de la triméthylamine sur les phosphates de 2-bromoéthyle. — Hazard, Cheymol, Chabrier et Carayon-Gentil [6] ont préparé le bromure de diphénylphosphorylcholine par action de la triméthylamine sur le phosphate de diphényle et de 2-bromoéthyle. Nous avons fait une réaction analogue sur les phosphates de 2-bromoéthyle (III). Nous mélangeons dans un erlenmeyer 1/20e de mole d'ester phosphorique (III) en solution dans 50 ml de benzène et 45 ml d'une solution benzénique de triméthylamine à 16 % (léger excès). Au bout de 48 h, les cristaux sont essorés et après séchage sous vide nous avons obtenu les composés suivants :

Bromure de phénylméthylphosphorylcholine (I, $R=CH_3$, $X=Br$) : Analyse : $C_{12}H_{21}O_4NPBr$, calculé %, P 8,75; Br 22,59; trouvé %, P 8, 62; Br 22,32.

Bromure de phényléthylphosphorylcholine (I, $R=C_2H_5$, $X=Br$) : Analyse : $C_{13}H_{23}O_4NPBr$, calculé %, P 8,42; Br 21,71; trouvé %, P 8,45; Br 21,86.

Bromure de phénylpropylphosphorylcholine (I, $R=C_3H_7$, $X=Br$) : Analyse : $C_{14}H_{25}O_4NPBr$, calculé %, P 8,11; Br 20,94; trouvé %, P 8,03; Br 20,77.

Bromure de phénylbutylphosphorylcholine (I, $R=C_4H_9$, $X=Br$) : Analyse : $C_{15}H_{27}O_4NPBr$, calculé %, P 7,81; Br 20,20; trouvé %, P 7,79; Br 20,09.

Reineckate de phénylpropylphosphorylcholine. — Nous dissolvons 3,82 g de bromure de phénylpropylphosphorylcholine (I, $R=C_3H_7$, $X=Br$) dans de l'eau et les versons dans une solution aqueuse fraîchement préparée de 3,6 g de sel de Reinecke. Le précipité ainsi obtenu est essoré, lavé à l'eau puis à l'alcool et à l'éther. Après séchage sous vide, le précipité est recristallisé par dissolution dans le minimum d'acétone et reprécipitation par l'eau.

Analyse : $C_{18}H_{33}O_5N_7PS_4Cr$, calculé %, P 4,82; Cr 8,15; trouvé %, P 4,51; Cr 7,97.

Sulfate de phénylpropylphosphorylcholine. — Nous dissolvons 3,82 g de bromure de phénylpropylphosphorylcholine (I, $R=C_3H_7$, $X=Br$) dans de l'eau et nous ajoutons une solution aqueuse de 3,12 g de sulfate d'argent. Nous filtrons le bromure d'argent précipité et nous concentrons sous vide et à froid le filtrat. Nous obtenons ainsi des cristaux que nous recristallisons en les dissolvant dans le minimum d'eau et les reprécipitant par l'alcool.

Analyse : $C_{28}H_{52}O_{13}N_2P_2S$, calculé %, P 8,42; SO_4 13,04; trouvé %, P 8,33; SO_4 13,11.

(*) Séance du 20 mars 1961.

(1) J. Navech et F. Mathis, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2001.

(2) R. R. Renshaw et C. Y. Hopkins, *J. Amer. Chem. Soc.*, 51, 1929, p. 953.

(3) R. H. A. Plimmer et W. J. N. Burch, *Biochem. J.*, 31, 1937, p. 398.

(4) J. Baddiley, V. M. Clark, J. J. Michalski et A. R. Todd, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 815.

(5) R. Hazard, P. Chabrier, A. Carayon-Gentil et Y. Fievet, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 986.

(6) R. Hazard, J. Cheymol, P. Chabrier et A. Carayon-Gentil, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 2180.

(C. N. R. S., Faculté des Sciences, Toulouse.)

CHIMIE APPLIQUÉE. — *L'utilisation des polyacrylamides dans la fabrication du papier.* Note (*) de M. **Marcel Chêne** et Mlle **Odette Martin-Borret**, transmise par M. Louis Néel.

L'addition de polyacrylamides aux pâtes à papier permet d'augmenter la vitesse des machines et les rendements des fabrications, d'améliorer certaines qualités des feuilles. Elle peut conduire à d'intéressantes économies de matières premières, notamment de charges comme l'oxyde de titane, et aussi de la cellulose.

La fabrication du papier, très ancienne, put devenir une industrie au XIXe siècle, grâce à l'invention de la machine de Nicolas Robert, qui permit la fabrication en continu; les chiffons ne suffisant plus à l'approvisionnement en fibres, de 1874 à 1890, les grands procédés de préparation des pâtes de bois, par voie chimique, furent mis au point, fournissant en cellulose la papeterie et les industries des dérivés.

Les accroissements considérables de la production, la diversification des fabrications, en vue de les adapter aux multiples usages des papiers, ont été réalisés de même, tant par des perfectionnements apportés aux machines, que grâce à l'emploi de produits chimiques, parmi lesquels les hauts polymères synthétiques sont venus prendre place.

La présente Communication traite de l'utilisation de polyacrylamides, préparés depuis peu à l'échelle industrielle. L'acrylamide, produit d'hydratation du nitrile acrylique, obtenu par combinaison de l'acétylène et de l'acide cyanhydrique, donne par polymérisation des macromolécules solubles dans l'eau, même à de hauts degrés de polymérisation; ce sont d'excellents agents de floculation des dispersions.

Dans la fabrication du papier, une floculation convenable de la pâte facilite l'égouttage sur machine, ce qui permet d'accroître la vitesse de marche. Les polyacrylamides en outre, augmentent la rétention des charges [1].

Nous avons pu les employer dans des conditions nouvelles, qui étendent leur champ d'utilisation.

Emploi des polyacrylamides, en milieu acide, avec addition de sulfate d'alumine. — Dans une Communication au Congrès de 1960 de l'Association Technique Papetière, nous avons précisé les conditions d'emploi de ces produits pour améliorer la rétention des charges, en particulier celle de l'oxyde de titane, qui est utilisé à l'état d'agrégats d'anatase et parfois de rutile en vue d'augmenter la blancheur et surtout l'opacité des papiers.

En ajoutant à des pâtes à papier 0,02 à 0,03 % de leur poids de polyacrylamides et des quantités de sulfate d'alumine supérieures à 0,5 %, les rétentions de l'oxyde de titane sont sensiblement doublées, quels que soient le degré de raffinage de la pâte et les quantités de charges, qu'il

s'agisse de papiers non collés, ou collés (par addition de colophane à l'état de dispersion dans le résinate de sodium, et de sulfate d'alumine). Par exemple, la rétention passe de 25 à 50 % pour une pâte au bisulfite blanchie non raffinée, de 42 à 82 % pour la pâte raffinée à 40° S. R.

La présence d'électrolytes est nécessaire pour que les polyacrylamides produisent leurs effets. Si l'on fabrique des papiers non collés, surtout si l'eau est très pauvre en sels, il faut ajouter du sulfate d'alumine; il peut être remplacé, quand on veut éviter de diminuer le pouvoir absorbant des papiers, par un électrolyte comme le sulfate de sodium, qui ne forme pas de solution colloïdale.

La vitesse d'égouttage de la pâte est nettement accrue : pour une pâte au bisulfite raffinée à 43° S. R., dispersée dans de l'eau de dureté 20 degrés hydrotimétriques, chargée à 2 % de $Ti\,O_2$, non collées, l'égouttage dans l'appareil Schopper-Riegler dure 82 s; il tombe à 64 s, si l'on ajoute 0,03 % du poids de la pâte de polyacrylamides.

La porosité du papier est accrue : l'indice est augmenté de 50 %.

Les résultats de ces essais, effectués au laboratoire avec tirage des feuilles à la formette, ont été confirmés dans des fabrications avec la machine à papier de l'École, puis en usine.

Utilisation des polyacrylamides dans des dispersions à des pH élevés, en remplaçant une partie du sulfate d'alumine par de l'aluminate de sodium. — Ce procédé est particulièrement intéressant pour des papiers collés.

En remplaçant environ la moitié du sulfate d'alumine utilisé au collage, au pH 4,5 habituel, par la quantité d'aluminate de sodium équivalente quant à l'apport d'alumine, le pH du liquide dispersant est ramené au voisinage de la neutralité. Si l'on tire des feuilles dans ces conditions, les polyacrylamides présentent les mêmes avantages qu'en milieu acide.

Par exemple, la rétention de l'oxyde de titane, employé à raison de 2 % de la pâte au bisulfite, collée en milieu acide avec 2,75 % de colophane et 4 % de sulfate d'alumine, passe, grâce à l'addition de 0,03 % de polyacrylamides, de 45,3 à 76,4. Celle de la résine s'élève à 53,4 à 92,4 %; par collage en milieu pratiquement neutre, avec 0,5 % d'aluminate, 2,75 % de colophane, et 2 % de sulfate d'alumine, la rétention de la charge passe, grâce au floculant, à 79,9 %, celle de la résine à 100 %.

Le fait d'amener la dispersion de la pâte à papier à la neutralité, permet d'utiliser des produits qui subiraient des transformations en milieu acide; ils sont nombreux.

C'est le cas de charges comme le carbonate de calcium. Par exemple, pour une pâte chargée avec 5 % de carbonate de calcium, donnant une rétention de 20,3 %, le collage aluminate-résine-sulfate d'alumine (pH 6,9) porte la rétention à 20,8 %. La même expérience conduite en ajoutant 0,03 % de polyacrylamides par rapport à la pâte, donne une rétention de charges de 64,5 %.

L'action des polyacrylamides sur l'égouttage est à attribuer à un accroissement de la floculation de la pâte; en ce qui concerne les rétentions cet effet peut jouer, surtout pour les charges, mais l'adsorption intervient : la variation de la rétention en fonction de la quantité de charge introduite semble obéir à la loi de Freundlich; nous nous proposons aussi d'étudier les phénomènes du point de vue colloïdal.

Conclusion. — Les avantages que procurent l'emploi des polyacrylamides, en quantités très faibles, dans la fabrication du papier, sont tout à fait remarquables, tant pour l'accroissement de la production que pour l'augmentation du rendement des charges et des produits de collage. L'amélioration de la rétention de charges, d'ailleurs très coûteuses, comme l'oxyde de titane, qui accroissent l'opacité des papiers d'impression et écriture, peut permettre de diminuer l'épaisseur des feuilles, et par suite de réaliser des économies de cellulose.

(*) Séance du 5 avril 1961.

(1) REYNOLDS et coll., *T.A.P.P.I.*, 40, nº 10, 1959, p. 839.

(2) M. CHÊNE, A. ROBERT et O. MARTIN-BORRET, *Bull. A. T. I. P.*, 4, 1960, p. 160.

(Faculté des Sciences de Grenoble,
Laboratoire de l'École Française de Papeterie.)

GÉOLOGIE. — *Données nouvelles sur l'extension du Cénomanien dans le secteur d'Airvault (Deux-Sèvres).* Note (*) de M. **Michel Steinberg**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La découverte de glauconie dans des sédiments du secteur d'Airvault permet de rattacher ces formations, considérées comme sidérolithiques, au Cénomanien. Cette découverte confirme pleinement les travaux antérieurs de G. Mathieu.

J'ai étudié la granulométrie d'une vingtaine d'échantillons essentiellement sableux provenant, d'une part du secteur d'Airvault, et cartographiés comme Sidérolithique sur la seconde édition de la feuille de Bressuire, et d'autre part du Cénomanien de la région de Mirebeau-Aulnay (*fig.* 2).

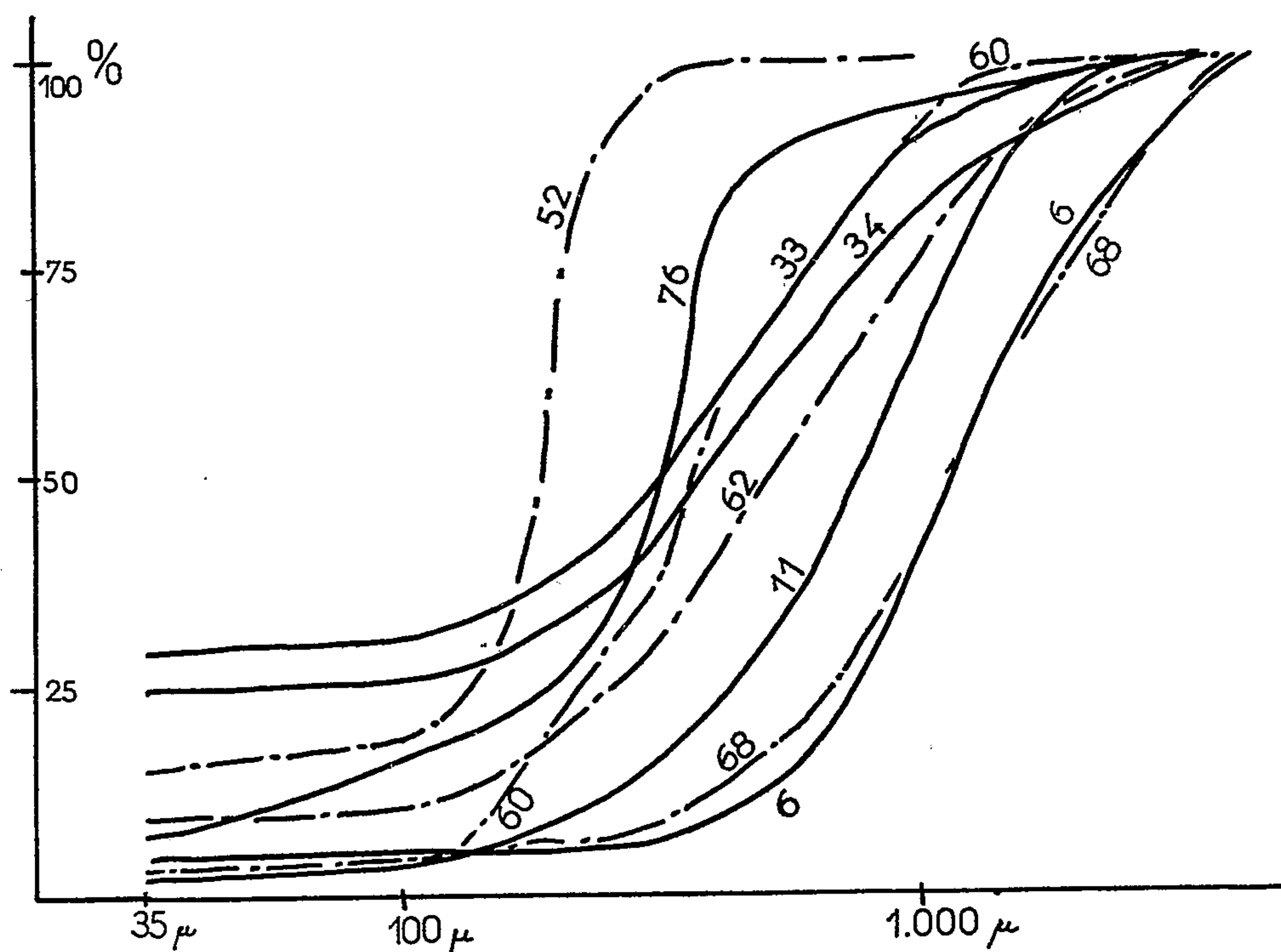


Fig. 1. — Courbes semi-logarithmiques des criblages étudiés.
En trait plein : sédiments cénomaniens.
En pointillés : sédiments rattachés au sidérolithique.

Les résultats sont présentés sous forme de courbes cumulatives semi-logarithmiques (*fig.* 1). On constate que ces courbes ont la même allure. Le faisceau formé par les courbes des échantillons cénomanniens 52 et 68 encadre parfaitement toutes les autres courbes, qu'elles correspondent à du Cénomanien ou à du « Sidérolithique ».

J'ai d'autre part commencé l'étude des minéraux lourds de ces différents sédiments. Le premier résultat de ces investigations a été la découverte de glauconie dans deux échantillons d'Airvault.

Ainsi, peut-on se poser le problème de savoir si certaines formations rattachées au Sidérolithique sur la feuille de Bressuire ne sont pas, en réalité, du Cénomanien plus ou moins altéré et rubéfié.

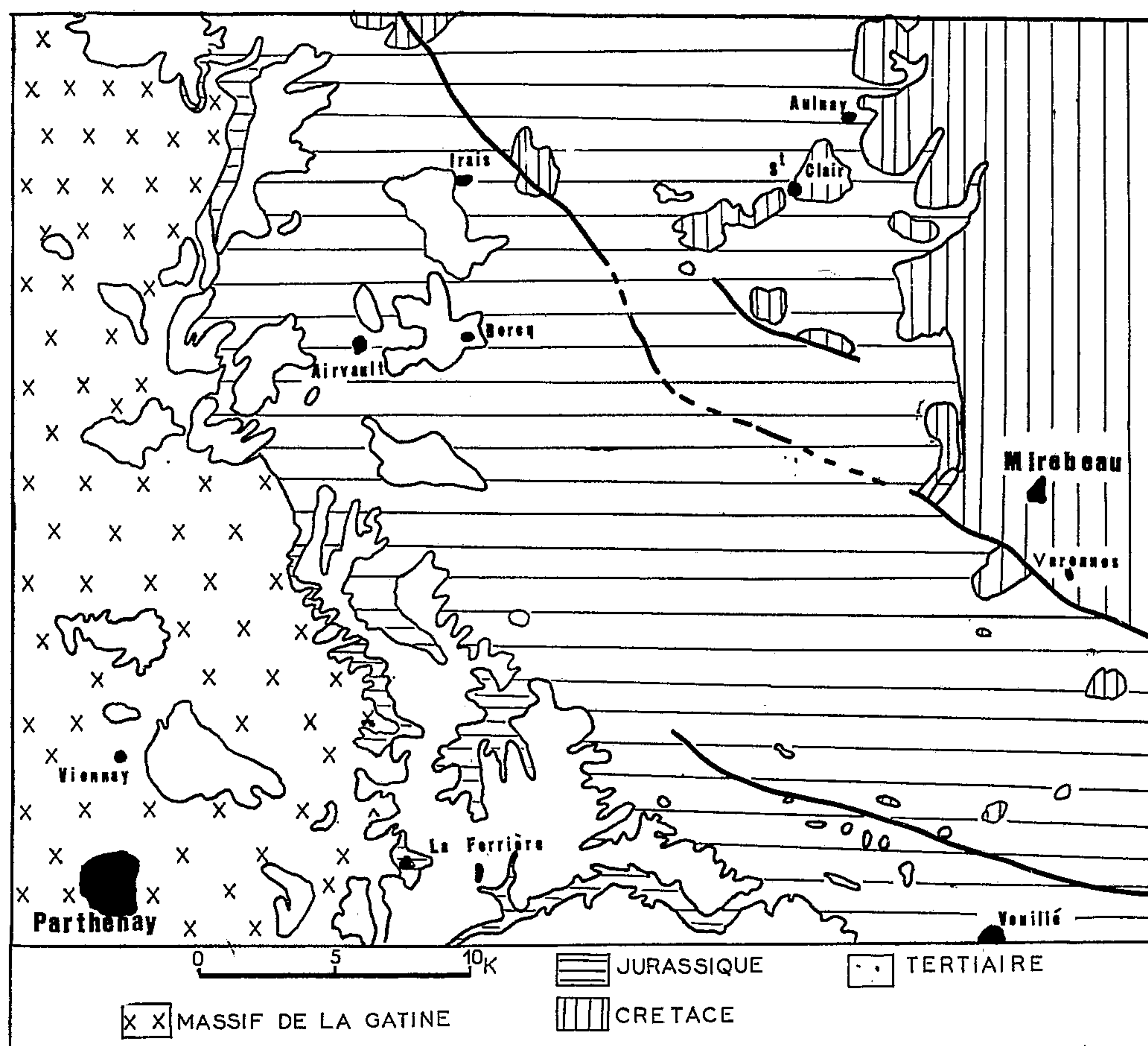


Fig. 2. — Schéma géologique de la région étudiée, d'après la feuille géologique de Bressuire (2e édition, 1/80 000e).

La comparaison systématique de la radioactivité naturelle des deux sortes de sédiments m'avait déjà conduit à poser la question. En effet, les mesures du rayonnement β et γ de ces différentes formations (Cénomanien et sables d'Airvault) donnent des valeurs pratiquement identiques (1).

D'autre part, G. Mathieu, en 1957, a démontré que les buttes du Neuvillois (au Sud de Mirebeau) dont certaines avaient été rattachées au Tertiaire, constituaient, en réalité, une série de buttes témoins de la transgression cénomanienne. Selon cet auteur, le Cénomanien aurait été largement transgressif vers le Sud et le Sud-Ouest, jusqu'aux environs de Viennay (2).

Lors de la réédition de la feuille de Bressuire, G. Waterlot avait distingué trois horizons dans les formations continentales tertiaires du secteur d'Airvault :

à la base des argiles et sables ferrugineux souvent colorés en rouge;

puis, au-dessus, des sables quartzeux clairs;

enfin, au sommet, représenté uniquement à la Salle Guibert on trouve 5 m d'argiles blanches ([3]).

La glauconie a été trouvée uniquement dans la zone inférieure, mais les granulométries portent sur les deux horizons inférieurs.

Il semble donc certain qu'une partie au moins des formations notées tertiaires sur la carte géologique doivent être rattachées au Cénomanien. Je ne pense pas qu'on puisse considérer que le Cénomanien ait été remanié. La glauconie est un minéral assez fragile qui aurait été très certainement oxydé en cas de remaniement.

Le résultat des granulométries et la découverte de glauconie apportent en définitive un argument supplémentaire aux thèses de G. Mathieu. Toutefois il ne faudrait pas conclure de ces faits qu'il n'existe pas de Sidérolithique sur la feuille de Bressuire. De nombreuses carrières que j'ai visitées, tant dans les environs de La Ferrière, que dans la région de Glénay, en bordure même de la Gâtine, présentent des faciès très proches de ceux observés dans certaines carrières classiques du Sidérolithique poitevin. Un travail assez long reste donc à faire pour préciser ce qui doit être rattaché au Sidérolithique et ce qui fait partie du Secondaire.

(*) Séance du 20 mars 1961.

([1]) M. Steinberg, *Comptes rendus*, 251, 1959, p. 3022.

([2]) G. Mathieu, *Les buttes d'âge cénomanien du Neuvillois*, Pub. Fac. Poitiers, 1957; *Bull. Cart. géol. Fr.*, 239, 51, 1953.

([3]) G. Waterlot, *Bull. Soc. géol. Nord*. 66, 1946, p. 171.

(*Laboratoire de Sédimentologie, Orsay.*)

GÉOLOGIE. — *Les modalités de la transgression du Miocène inférieur en Aquitaine.* Note (*) de Mlle **Michelle Caralp** et M. **Michel Vigneaux**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Parmi les forages de recherche d'eau implantés en Aquitaine, nombreux sont ceux qui ont traversé les dépôts du Miocène inférieur. Ce dernier, à l'étude comparative détaillée des variations verticales et latérales de faciès reconnues dans les coupes ainsi obtenues, est apparu comme pouvant être caractérisé par une sédimentation homogène de plate-forme définissant en fait le seul étage Girondien. En direction du rivage se développent latéralement des faciès très variés intimement liés aux variations de profondeur et de distance à la côte du milieu de genèse, de telle sorte qu'on observe progressivement le développement de tous les types mixtes, avant d'atteindre l'Aquitanien littoral ou lagunaire. La connaissance précise des caractéristiques propres à chacun des faciès permet alors, compte tenu plus particulièrement de leur distribution paléogéographique, de définir les diverses modalités de la transgression de la mer du Miocène inférieur sur le substratum oligocène.

Le « foyer » initial de la transgression se situe dans le Sud-Ouest du bassin d'Aquitaine actuel et forme un golfe perpétuant celui qui fonctionnait encore à la fin de l'Oligocène. Il s'étend au Nord de Bayonne, approximativement dans la partie occidentale de l'ancien « golfe aturien ». C'est en effet aux alentours de Soustons que se rencontrent les faciès miocènes les plus profonds (Girondien) recouvrant sans interruption notable les formations oligocènes terminales.

A partir de cette zone géographique originelle, les avancées transgressives suivent des directions multiples qui peuvent cependant se réduire à deux :

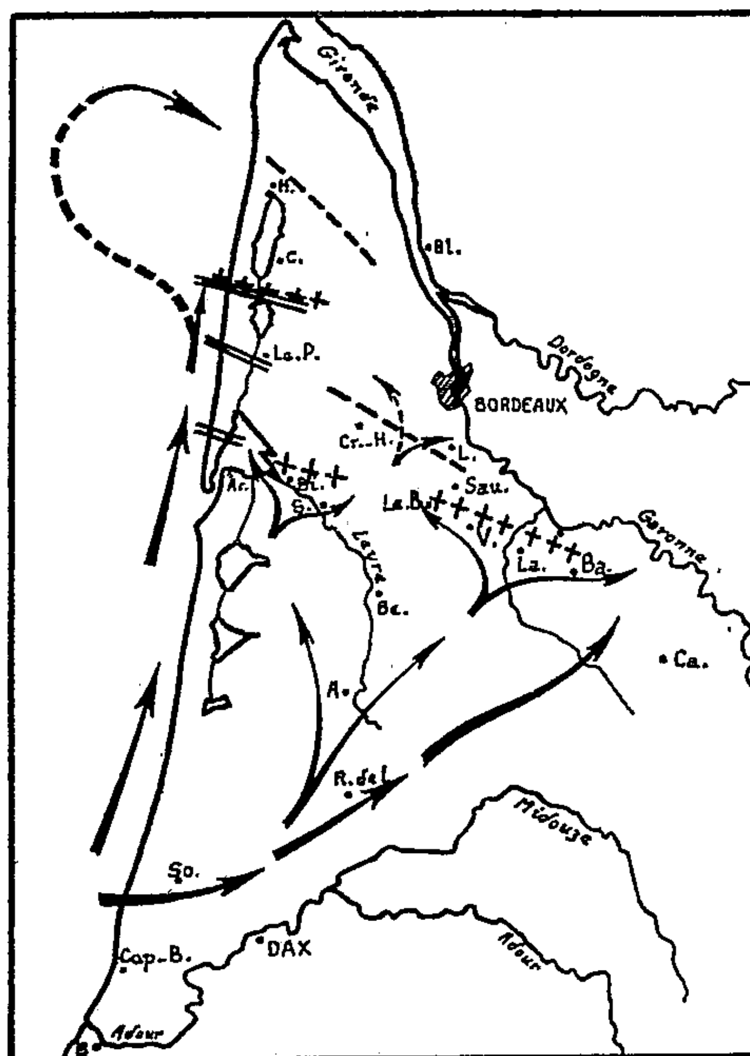
— la première, d'abord orientée Ouest-Sud-Ouest — Est-Nord-Est, forme une vaste courbe longeant approximativement le cours inférieur de l'Adour pour se poursuivre ensuite plus franchement vers le Nord-Est. L'extrême limite orientale de ce front de transgression « aturienne » se situe aux environs de Casteljaloux. Suivant cette voie d'invasion marine, les dépôts profonds situés vers Cap-Breton passent d'abord assez brutalement aux formations littorales non loin de Rion-des-Landes, évoluant ensuite progressivement vers des faciès côtiers et saumâtres bien représentés dans la zone la plus orientale. Le passage brusque des faciès profonds aux faciès littoraux correspond à une ligne de rupture formant une sorte de ressaut structural méridien;

— la seconde avancée transgressive présente, à partir du même foyer d'origine, une direction sensiblement parallèle à la côte atlantique actuelle. Elle bute contre les failles de direction armoricaine qui découpent le

substratum oligocène et franchit successivement les marches structurales ainsi délimitées, au fur et à mesure de sa progression vers le Nord, avant d'être arrêtée par l'accident complexe de Carcans. Les sédiments suivant le trajet de cette onde majeure de transgression, possèdent tous un faciès marin franc, les différents types de dépôts représentés tendant par paliers successifs à devenir plus littoraux.

Entre l'accident de Carcans et la rive gauche de l'actuelle Gironde, s'individualise un golfe miocène à dépôts littoraux mixtes, indépendant du reste du bassin. L'incursion marine, tout en provenant du Nord-Ouest,

Ar : Arcachon
A : Arjuzanx
Ba : Bazas
B : Bayonne
Be : Belin
Bi : Biganos
Bl : Blaye
Cap B : Cap Breton
C : Carcans
Ca : Casteljaloux
Cr.-H : Croix-d'Hins
H : Hourtin
La : Landiras
Lan : Langon
Le B : Le Barp
L : Léognan
Le P : Le Porge



V : Villagrains
R.-de-L : Rion-de-Landes
S : Salles
Sau : Saucats
So : Soustons

.++++ Anticlinal
---- Synclinal
═══ Faille
Direction de la transgression

0 50 Km.

émane en réalité de la transgression majeure « méridienne », après contournement vers l'Ouest de l'anticlinal de Carcans. Ce golfe ne paraît pas se prolonger très loin vers le Sud-Est et semble au contraire être circonscrit par la barrière d'origine tectonique qui, prolongeant vers l'Est l'anticlinal de Carcans, relie ce dernier au dôme de Blaye-Listrac. Les communications entre cette zone synclinale et le bassin de Bordeaux devaient être très difficiles sinon impossibles.

Dans la vaste région qui s'étend entre les deux directions primordiales précédentes, sur la majeure partie du territoire des Landes de Gascogne, les modalités de la transgression tout en étant plus fluctuantes présentent quelques orientations préférentielles toujours conditionnées par des accidents structuraux.

En général, l'envahissement de ce territoire par les eaux marines se fait lentement, comme l'atteste le grand développement des faciès de base, littoraux pour la plupart et d'autant plus côtiers qu'on se dirige vers le

Nord-Est. Toutefois, la submersion est localement contrariée par certains accidents anticlinaux qui provoquent des perturbations profondes dans les successions de faciès. Parmi ceux-ci, le dôme de Biganos constitue simplement un haut-fond que la transgression recouvre progressivement après l'avoir épargné pendant un certain temps. Sur la zone axiale de l'anticlinal de Villagrains-Landiras, les eaux ont une épaisseur encore plus faible. Leur puissance d'avancée est si réduite qu'elle ne leur permet de recouvrir cet accident que pendant une période très brève.

Au contraire l'ensellement qui les sépare est occupé par un détroit qui favorise la pénétration des eaux dans le grand synclinal bordelais. Ce dernier, dans sa partie située la plus à l'Ouest, reçoit également une partie des eaux en provenance de la transgression majeure occidentale qui après avoir envahi les marches tectoniques successives, tend à faciliter l'établissement de conditions assez profondes d'habitât. Comme l'apport du courant d'incursion ayant franchi le seuil du Barp est surtout marqué par l'installation de milieux sédimentaires très littoraux, les dépôts de base avec leur caractère mixte, reflètent fidèlement cette double influence transgressive.

De l'examen des diverses particularités de la transgression du Miocène inférieur, un décalage apparaît entre le temps du début de cette avancée marine et celui où sa limite extrême d'extension paléogéographique est atteinte, de telle sorte qu'il n'est pas possible d'établir un synchronisme certain entre toutes les formations basales de cette période.

Aux formations aquitaniennes orientales correspondent chronologiquement, à la fois les dépôts burdigaliens des zones centrales ayant été plus rapidement atteintes par le flot transgressif et les sédiments girondiens des provinces les plus occidentales, « berceau » de la transgression miocène.

(*) Séance du 20 mars 1961.

(1) M. Caralp, Ch. Julius et M. Vigneaux, *Considérations sur le Miocène inférieur aquitain*, Comité du Néogène méditerranéen, *Mitteilungen der Geol. Gesellschaft* in Wien, n° 52, 1959, p. 49-66, 1 figure et 1 tableau.

(*Laboratoire de Géologie approfondie, Faculté des Sciences, Bordeaux.*)

GÉOLOGIE. — *Présence de niveaux marins du Néocomien et probablement du Malm dans les Pyrénées de Lérida (Espagne).* Note (*) de MM. **Nicolas Grekoff, Bertrand Guérin-Desjardins, Michel Latreille, Maurice Lys, Jacques Sigal** et **Bernard Siskind**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Dans la province de Lérida l'apparente superposition de l'Urgonien à la dolomie du Dogger avait toujours fait supposer une lacune du Malm et du Néocomien. Des études de microfaciès et microfaunes ont permis, comme sur le versant français, d'identifier avec certitude le Néocomien et probablement le Malm.

Sur les deux versants des Pyrénées la superposition à la dolomie noire, traditionnellement rapportée au Dogger, d'une puissante masse calcaire attribuée à l'Urgonien a longtemps conduit les auteurs à envisager une lacune par émersion, correspondant au Malm et au Néocomien. L'équivoque levée ([1]) dans les pyrénées centrales et orientales françaises n'en subsistait pas moins sur le versant espagnol. L'étude de coupes échantillonnées dans la province de Lérida, à l'occasion de travaux des élèves de l'École Nationale Supérieure du Pétrole (J. Deumié et M. Eyssautier), a récemment permis de mettre en évidence, d'abord lithologiquement, une « série intermédiaire » dans laquelle on pouvait *a priori* présumer l'existence de Jurassique supérieur et de Néocomien. L'analyse détaillée des microfaunes et microfaciès apporte les précisions suivantes.

1. *Coupe du rio Segre.* — Le rio Segre, dans sa traversée de la Sierra de Prada, fournit une coupe, étudiée par A. Baudrimont sous la direction de M. A. F. de Lapparent. Du Nord au Sud et de bas en haut :

a. Un épais niveau de dolomie noire attribué au Dogger, étant donné sa superposition au Lias supérieur.

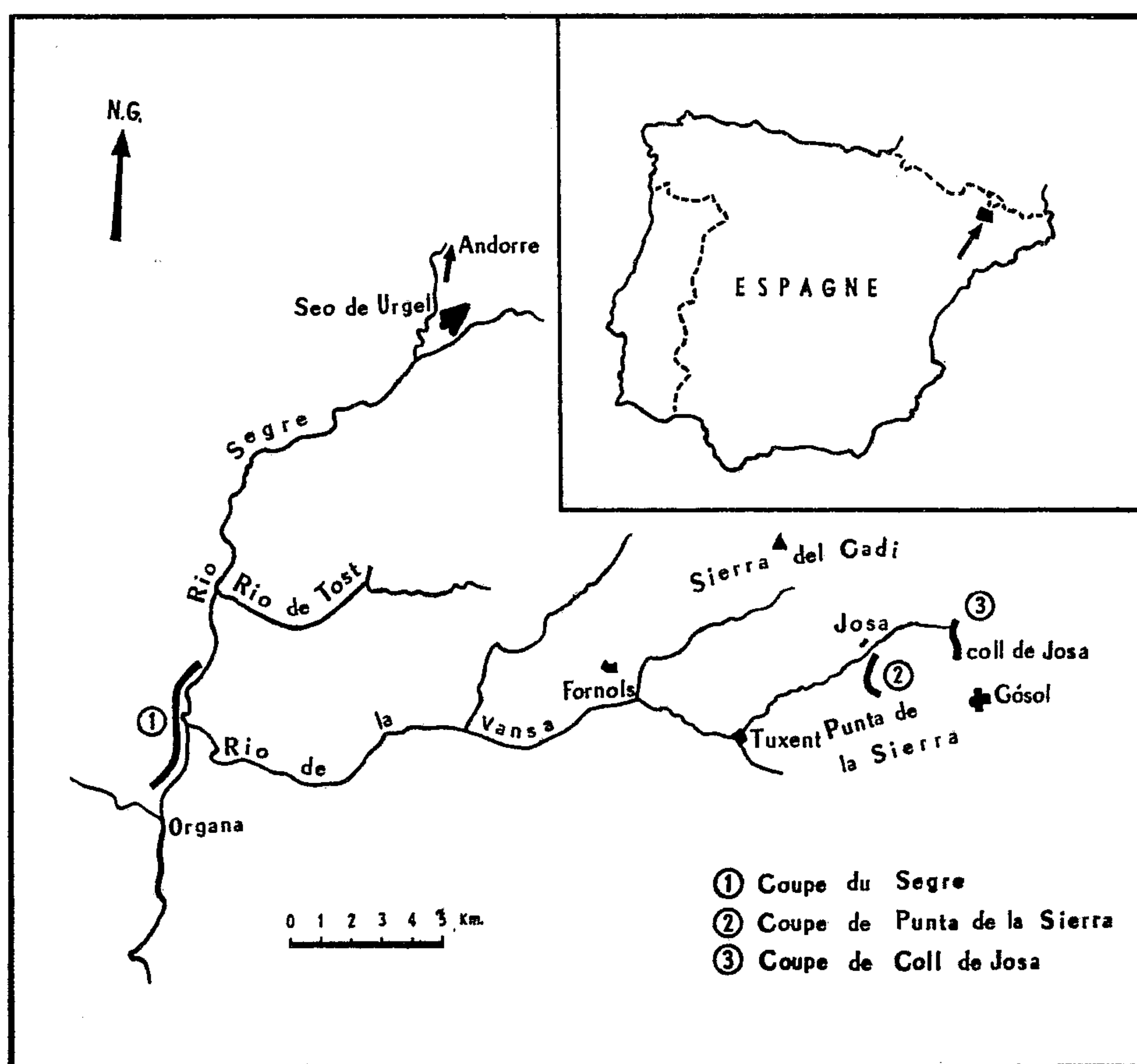
b. 350 à 400 m d'une alternance de calcaire gris microcristallin ou micrograveleux en voie de dolomitisation et de calcaires dolomitiques. Vers la base, des horizons graveleux ont fourni une microfaune marine avec notamment *Pseudocyclammina lituus* (Yokoyama).

c. Une masse calcaire inférieure formée de calcaire microcristallin. Au-dessus, la succession lithologique est moins nette (lacunes d'observation, tectonique). Des calcaires noirs graveleux y alternent avec de rares niveaux marneux.

d. Un terme marno-calcaire, à la base duquel un niveau quartzeux a fourni *Pseudocyclammina* sp., de nombreux débris de Characées et à l'extrême base *Clypeina parvula* Carozzi.

On rencontre dans ces niveaux de minces lits marneux caractéristiques, certains riches en Brachiopodes et Lamellibranches. Une microfaune d'Ostracodes marins livre notamment : *Protocythere* comparable à une

espèce non décrite signalée dans le Valanginien supérieur d'Allemagne (Bartenstein et Brand, 1951); *Dolocytheridea hilseana* (Roemer) connu en Europe du Valanginien au Barrémien inférieur; une variété de « *Clithrocytheridea* » *brevis* (Cornuel) connue dans l'Hauterivien-Barrémien inférieur; une *Schuleridea* proche de l'espèce *virginis*, décrite par M. Grosdidier dans un travail (non publié) sur le Néocomien supérieur du bassin de Paris. D'autres genres *Cythereis*, *Platycythereis*, *Schuleridea*, *Paracypris*, *Cytherella* les accompagnent (espèces probablement nouvelles).



L'association de ces Ostracodes ne s'opposerait pas à l'attribution du sommet de cet ensemble à l'Hauterivien. La base appartiendrait alors au Néocomien inférieur, et peut-être déjà au Malm, et il n'est pas impossible que le niveau à Clypéines représente le Purbeckien.

e. L'ensemble calcaire supérieur massif qu'on traverse alors correspond à l'Urgonien. On peut y dater du Barrémien supérieur — dans l'état actuel de nos connaissances — grâce à *Coskinolina elongata* Moullade (= *C. maynci* Chevalier mns.) et *Orbitolinopsis flandrini* Moullade trouvés dans des niveaux graveleux qui surmontent des calcaires à débris dont la microfaune n'est pas caractéristique mais où des « *Precunéolines* » pourraient

représenter de l'Hauterivien et des *Orbitolinopsis* sp. et *Coskinolina* sp. la base du Barrémien.

L'Aptien est représenté par des calcaires à *Orbitolina discoïdea* Gras et *Orbitolina lenticularis* (Blumenbach).

2. *Punta de la Sierra.* — La dolomie attribuée au Dogger est surmontée d'une épaisse série (plus de 400 m ?) de calcaires en petits bancs souvent graveleux, alternant avec de puissantes brèches (plus de 120 m) grossièrement litées et très mal classées. On a trouvé dans cet ensemble quelques *Favreina* sp., ce qui n'a pas une grande valeur en soi, mais vaut d'être retenu étant donné le lithofaciès et la position stratigraphique présumée (²).

Cette série se termine par un calcaire bicolore à enclaves noires qui renferment : *Dictyoconus walnutensis* (Carsey), *Pfenderina neocomiensis* (Pfender), *Pseudocyclammina lituus* (Yokoyama), *Cuneolina* sp., *Nautiloculina* sp., association typique du Valanginien provençal. Par ailleurs, il semble que *Pfenderina neocomiensis* soit spécifique du seul Valanginien supérieur.

Le passage de la série intermédiaire à l'Urgonien se fait par un calcaire graveleux jaunâtre à l'affleurement.

3. *Coll de Josa.* — Au toit de la dolomie noire du Dogger, des dolomies blanches litées font passage à une épaisse série calcaire alternant avec des niveaux dolomitiques gris lités. Les niveaux calcaires renferment *Favreina cuvillieri* Brönnimann.

Au-delà d'une lacune d'observation, on rencontre une épaisse brèche à éléments divers (y compris du Primaire) qui est datée par la même association valanginienne : *Pseudocyclammina lituus* (Yokoyama), *Coskinolina* sp., *Iraqia simplex* Henson, *Trocholina* sp., *Nautiloculina* sp., *Dictyoconus arabicus* Henson, *Dictyoconus walnutensis* (Carsey), *Pfenderina neocomiensis* (Pfender).

Le passage à l'Urgonien n'est pas visible sur le terrain.

En conclusion : au Nord comme au Sud de la chaîne, des niveaux marins peuvent être datés entre le Dogger et l'Urgonien. Mais il convient de souligner que ceci vaut pour un domaine bien défini car, dans des régions voisines, le Cénomanien ou le Néocrétacé peut être transgressif, soit sur le Dogger, soit même directement sur le Trias. Dans ces régions, en effet, des phases d'érosions antécénomaniennes ont pu supprimer Lias et Dogger, et des bauxites se former au toit de celui-ci. Tout en se gardant naturellement d'étendre ces résultats à l'ensemble de la zone sudpyrénéenne où existe de l'Urgonien, on conçoit l'intérêt d'une étude systématique de la série qui le sépare du Dogger afin de généraliser ces conclusions ou d'en expliquer au contraire les éventuelles exceptions.

(*) Séance du 5 avril 1961.

(¹) M. Casteras, J. Cuvillier, M. Arnould, P. F. Burollet, B. Clavier et P. Dufaure, *Bull. Soc. Hist. nat. Toulouse*, 92, 1957.

(²) En divers gisements dans la coupe du Segre des microorganites analogues ont été observés à un niveau stratigraphique équivalent.

GÉOLOGIE. — *Étude des formations typiques du « Rauracien » de la région de l'ancienne Rauracie (Suisse).* Note Mme **Louise Beauvais**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Les coupes levées dans le Vorbourg (ancienne Rauracie) et les fossiles récoltés dans ces coupes ont montré que les formations ayant servi de type à l'étage rauracien sont d'âge argovien. Surmontant directement l'Oxfordien supérieur, elles sont elles-mêmes directement recouvertes par le Séquanien. Le Rauracien doit donc être considéré, non comme un étage, mais comme un faciès de l'Argovien.

J. B. Greppin (1867) (1) crée le terme « Rauracien » pour désigner les formations à Madrépores de la région de l'ancienne Rauracie étudiées par Gressly (1841) (2) sous le nom de « Corallien ». Pour Greppin, cet étage est situé au-dessus de la dernière assise de l'Oxfordien et comprend, de bas en haut, deux niveaux : « l'oolithe corallienne » et « le calcaire à Nérinées ». L'auteur donne une coupe-type levée dans le Vorbourg (région de la Caquerelle, Bure, Villars-le-Sec, etc.) dans laquelle on constate que le « terrain à chailles siliceux » et les formations à Polypiers de Tiergarten et de Fringeli sont placées au sommet de l'Oxfordien.

Afin de préciser les données de Greppin, nous avons étudié, sur le terrain, les formations récifales de la région citée par l'auteur. Les Ammonites (3) et les Madréporaires recueillis dans ces couches typiques permettent de les dater avec précision.

a. Coupe de la Caquerelle. — Cette localité est la plus typique du Vorbourg pour l'étude du Rauracien. En partant du fond de la combe Chavatte et en montant vers la ferme de la Caquerelle, puis vers le bois de la Roche-au-Vilain, j'ai pu lever la coupe suivante, de bas en haut :

1. Marnes gris sombre à *Creniceras renggeri* Op. et *Belemnites hastatus* Blainv. de l'Oxfordien supérieur.
2. Marnes et calcaires marneux gris beige contenant de grosses chailles siliceuses, *Pholadomya exaltata* Agaz., *Rhinchonella thurmanni* Voltz., *Perisphinctes* (*Alligaticeras*) cf. *birmensdorfensis* Moesch (= Argovien inférieur).
3. Calcaire gris roux, spathique, à Polypiers cristallisés inclus dans la roche et nombreux Polypiers siliceux : *Adelocœnia meriani* Koby, *Cryptocœnia sexradiata* Gold., *Microsolena cesaris* Et., *Montlivaltia choffati* Koby, *Montlivaltia matheyi* Koby, *Montlivaltia meriani* Koby, *Plesiosmilia gracilis* Koby, *Plesiosmilia truncata* K., *Rhabdophyllia cervina* Et., *Stylina thiessingi* Koby, caractéristiques du niveau à *Vertebraliceras vertebrale* Buck. de H. Tintant, c'est-à-dire de l'Argovien inférieur.
4. Calcaire oolithique blanc, crayeux à *Astrarea rotula* K. *Calamophylliopsis flabellum* Mich., *Cryptocœnia fromenteli* nov. sp., *Latomeandra kobyi* nov. sp., *Mesomorpha dubia* K., *Microphyllia curtata* Et., *Microsolena fromenteli* Koby, *Montlivaltia variabilis* Koby, *Myriophyllia angusta* d'Orb., *Pleurosmilia compressa* Koby, *Rhipidogyra flabellum* Mich., *Rhipidogyra percrassa* Thur. et Et., *Stylina lobata* Gold., *Stylina tubulifera* Phil., *Thamnasteria coquandi* Et., *Thecosmilia gresslyi* Koby. Ces Madrépores ont également été trouvés en Haute-Saône dans les niveaux à *Dischotomosphinctes warte* Bukov., ils sont donc d'âge argovien supérieur.

Les niveaux 2 et 3 correspondent au « terrain à Chailles siliceux » de Greppin. Une étude détaillée du niveau 4 a permis d'y distinguer l'« oolithe corallienne » et le « calcaire à Nérinées ».

b. Coupe de Sainte-Ursanne. — A 5 km environ au Sud-Sud-Est de la Caquerelle, grâce aux grandes carrières de Sainte-Ursanne exploitées pour la chaux, on peut observer, en montant, depuis les berges du Doubs jusqu'à ces carrières, situées au-dessus de la gare, une coupe allant de l'Oxfordien jusqu'à la partie terminale de l'Argovien :

1. Oxfordien sur lequel est bâtie la petite ville.
2. Tout le long de la route qui monte vers la gare, on ne voit que de mauvais affleurements de calcaire très recristallisé, brunâtre, dans lequel abondent Térébratules et Encrines.
3. A la base des carrières à chaux se trouve une petite exploitation de calcaire oolithique, un peu spathique, recristallisé, très dur, gris roux, disposé en bancs massifs de 1 à 3 m de puissance et contenant des sections de petits Polypiers simples (épr. 20 m). Ce niveau représente l'Argovien inférieur.
4. Sur cet Argovien inférieur, repose l'énorme masse d'oolithe blanche dans laquelle ont été creusées les grottes d'exploitation. C'est un calcaire oolithique, crayeux, dans lequel on observe : 1° des lentilles de calcaire recristallisé, dur, constitué par de grosses colonies de Polypiers (Stylines en particulier) imbriquées les unes dans les autres; 2° des îlots de Madréporaires branchus (*Thamnasteria dendroidea* Lamx.) tels qu'il en existe dans l'Argovien supérieur de la Caquerelle et de Saint-Mihiel (Meuse); 3° des Dicéras et des Nérinées. Ce niveau correspond à l'oolithe corallienne de Greppin (épr. 50 m).
5. L'oolithe est surmontée par une craie blanche exploitée pour la chaux. Dans cette craie a été recueillie une Ammonite : *Perisphinctes parandieri* de Lor., conservée à l'École cantonale de Porrentruy, dans la collection Thurmann; elle caractérise le niveau à *Dischotomosphinctes warte* Bukov. Ce niveau 5 représente le Calcaire à Nérinées de Greppin (épr. 20 m).

c. Coupe de Calabri à Bressaucourt. — Au Sud de Porrentruy, entre la ferme de Calabri et le village de Bressaucourt, on peut lever une coupe allant du Dogger au Séquanien :

1. Calcaire roux, spathique, plus ou moins oolithique, exploité dans une carrière au Sud de Bressaucourt (= Callovien).
2. La ferme de Calabri est bâtie dans une combe marécageuse probablement oxfordienne.
3. Le long du chemin qui joint la ferme de Calabri au village de Bressaucourt, on voit affleurer, sur le bord du talus, des bancs de calcaire recristallisé composé presque exclusivement par des colonies de *Cryptocœnia cartieri* K., *Microsolena* sp., *Dimorpharea* sp., *Thamnasteria* sp. et des *Epismilia delemontana* Koby., etc., imbriquées les unes dans les autres. Cette couche est identique au niveau 3 de la Caquerelle, c'est-à-dire qu'elle représente l'Argovien inférieur.
4. Au-dessus viennent des bancs de calcaire oolithique blanc (= Argovien supérieur).
5. Marnes séquaniennes.
6. La coupe se termine par un calcaire lithographique dans lequel Koby a récolté une faune de Polypiers d'âge séquanien. (Nous avons redéterminé ces Madréporaires et nous les avons comparés à des faunes du Sud du bassin de Paris bien datées par des Ammonites caractéristiques du Séquanien.)

Conclusions. — Toutes les coupes levées dans la région (Sohyières, Liesberg, Fringeli, Tiergarten, etc.) ainsi que celles que nous avons étudiées en Haute-Saône, en Côte-d'Or, dans la région de Montbéliard, dans le Jura bisontin etc. conduisent aux mêmes résultats :

1° le niveau à *V. vertebrale* surmonte l'Oxfordien supérieur (niveau à *Cardioceras cordatum*).

2° Le terrain à chailles siliceux est d'âge argovien inférieur (niveau à *Vertebraliceras vertebrale*).

3° Le Rauracien de Greppin correspond à l'Argovien supérieur (niveau à *Dischotomosphinctes warte*).

4° Le Séquanien est directement superposé à l'Argovien supérieur ([4]).

Comme nos collègues suisses, nous admettrons que le Rauracien est un faciès de l'Argovien et nous proposerons la subdivision suivante :

SÉQUANIEN = zone à *Perisphinctes achilles* et *Epipeltoceras bimammatum*.

ARGOVIEN (= RAURACIEN) = zone à *Gregoryceras transversarium* renfermant deux niveaux : à la base, niveau à *Vertebraliceras vertebrale* de M. H. Tintant; au sommet, niveau à *Dischotomosphinctes warte* de M. H. Tintant.

OXFORDIEN SUPÉRIEUR = zone à *Cardioceras cordatum*.

Chacun de ces niveaux est caractérisé par une faune de Madrépores dont les caractères seront donnés dans un travail actuellement en cours.

(1) J. B. GREPPIN, *Essai géologique sur le Jura suisse*, 1867.

(2) A. GRESSLY, *Observations géologiques sur le Jura soleurois* (*Mém. Soc. helv. sc. nat.*, 5e vol., 1841).

(3) Les Ammonites ont été déterminées par M. H. Tintant.

(4) Le Séquanien correspond à la zone à *Perisphinctes achilles* dans laquelle on rencontre également *Epipeltoceras bimammatum*. Ce fait, signalé par plusieurs auteurs (Munier-Chalmas, Bonte, etc.) a été confirmé par M. H. Tintant qui a retrouvé dans les collections du Muséum de Paris, le type de *P. achilles* décrit et figuré par d'Orbigny dans la Paléontologie française; l'échantillon provient des couches à *E. bimammatum* de l'Yonne.

(*Laboratoire de Géologie de la Sorbonne.*)

GÉOLOGIE. — *Sur la séparation des bassins de Bruxelles et de Paris par l'anticlinal de l'Artois à l'Éocène.* Note (*) de Mlle **Yolande Le Calvez** et M. **Charles Pomerol**, transmise par M. Jacques Bourcart.

La séparation des bassins de Bruxelles et de Paris par l'anticlinal de l'Artois au Lutétien supérieur est établie par des considérations micropaléontologiques. Hypothèse d'une synchronisation du Lédien inférieur et moyen de Belgique avec le Lutétien supérieur du bassin de Paris.

La plupart des auteurs admettent la réunion des bassins belge et parisien à l'Éocène. Pour Leriche ([1]) cette hypothèse est appuyée par « l'identité des faunes du Lédien et des sables de Beauchamp et par le fait que ces formations ne présentent pas de caractères littoraux dans leurs affleurements extrêmes vers la plaine picarde ». Cette opinion est illustrée par les cartes paléogéographiques publiées par Leriche et toujours reprises dans les traités récents. Or la réunion des deux bassins n'a jamais été démontrée au Lédien, et elle est tout à fait contestable d'un point de vue paléontologique et sédimentologique.

Dans le Noyonnais et le Laonnois les lambeaux de Lédien renferment, en de nombreuses localités, des galets parfois cimentés en poudingues, ce qui ne peut exclure, bien au contraire, le voisinage d'un littoral.

La macrofaune de Belgique est loin d'être identique à celle du bassin de Paris. En confrontant les 26 espèces les plus courantes du Lédien belge ([2]) avec les listes publiées par Furon et Soyer ([3]) et par Morellet ([4]), nous constatons que deux espèces seulement sont caractéristiques du Lédien français, trois sont communes au Lutétien et au Bartonien, neuf sont, en France, typiquement lutétiennes, et douze ne sont pas représentées. *Quant à la microfaune du Lédien, dans le bassin de Bruxelles* (gravier de base et couches susjacentes), *elle diffère de la microfaune lédienne du bassin de Paris* par les caractères figurés dans le tableau suivant :

	Belgique.	France.
Miliolidæ	Rares à la base	Généralement abondantes
Textulariidæ	Fréquentes	Très rares ou nulles
Polymorphinidæ	»	Plus rares
Peneroplidæ	inexistantes	Rares
Nonionidæ	Abondantes	Fréquentes
Lagenidæ	A peu près inexistantes	Rares
Buliminidæ	Fréquentes	»
Rotaliidæ	Abondantes	Fréquentes
Anomalinidæ	»	»
Globorotaliidæ	Fréquentes	Rares

La faune belge est toujours *plus riche en espèces* que celle du bassin de Paris et indique des *caractères plus franchement marins.* En particulier,

les *Nonionidæ*, les *Rotaliidæ*, les *Anomalinidæ* sont particulièrement abondantes. Les *Miliolidæ* sont relativement rares mais elles deviennent plus abondantes dans les couches supérieures du Lédien, notamment dans les échantillons prélevés à Forest et à Bambrugge. Dans ces deux localités, la faune est riche et très bien conservée, surtout à Forest, où 64 espèces ont pu être déterminées. Les familles les mieux représentées sont les *Miliolidæ* avec une prédominance des *Spiroloculina*, les *Anomalinidæ* (surtout les *Cibicides*), les *Globorotaliidæ*, les *Buliminidæ* (un nombre important de genres mais parmi ceux-ci surtout des *Angulogerina* et des *Bolivina*), enfin des *Rotaliidæ* (avec principalement des *Discorbis*). Cette faune ne contient aucun *Valvulinidæ*, aucun *Peneroplidæ*, aucun des grands *Rotalia* bien connus à l'Éocène dans d'autres gisements, et les *Nonionidæ* et *Polymorphinidæ* ont une importance secondaire au point de vue du nombre des individus. On peut noter aussi la présence de *Neocribrella globigeriniformis* (d'Orb.) connu dans le Lutétien du bassin de Paris mais pas dans le Lédien.

La faune de Forest et de Bambrugge se rapproche incontestablement de celle du Lutétien du bassin de Paris, ce qui permet d'envisager la synchronisation du Lédien inférieur et moyen du bassin de Bruxelles avec le Lutétien supérieur du bassin de Paris. On ne connaît d'ailleurs pas, en Belgique, les assises supérieures du Lutétien (zone 4) et l'on ne retrouve dans le gravier de base du Lédien que des galets de calcaire à *Nummulites lævigatus* (zone 2 du Lutétien). D'autre part, *Orbitolites complanatus*, caractéristique de la zone IV du Lutétien ,a bien été signalé en Belgique, mais *dans le Lédien* et non dans le Bruxellien [2].

Cependant une objection importante peut s'opposer à l'hypothèse d'une synchronisation du Lédien inférieur et moyen avec le Lutétien supérieur du bassin de Paris : c'est la présence dans le Lédien belge de *Nummulites variolarius-Héberti*, qui caractérise le Lédien du bassin de Paris. On considère généralement, en effet, les Nummulites comme de bons fossiles stratigraphiques, ce qui n'est sans doute pas une règle absolue. Dans une Note de 1928, R. Abrard [5] se demandait « si les Nummulites à grande extension géographique caractérisent le même niveau dans tous les points où elles se rencontrent ». D'après R. Abrard, il en est généralement ainsi. Toutefois, si l'on admet la séparation des bassins de Belgique et de Paris, il est possible que *Nummulites variolarius*, dont on n'a jamais pu démontrer l'origine méridionale, se soit épanouie dans le bassin de Bruxelles avant de pénétrer dans celui de Paris. La communication se serait établie au Lédien supérieur belge, à l'Ouest de l'Artois, par une Manche éocène. L'appauvrissement de la microfaune du Lédien des Flandres (sondage de Saint-Niklaas et mont des Récollets) la rend comparable à celle du Lédien parisien et vient à l'appui de cette hypothèse. Il faut d'ailleurs remarquer à ce sujet que les zones riches en *Nummulites variolarius* des

sables d'Auvers présentent généralement des faciès de courants rapides. La forme mégasphérique *variolarius* y pullule, à l'exclusion de la forme microsphérique *Heberti* et des autres Foraminifères, ce qui laisse supposer que les tests de *Nummulites variolarius* ont été apportés par la transgression auversienne. *Le Lédien du bassin de Paris correspondrait alors au Lédien supérieur belge* marqué par un appauvrissement général de la microfaune qui semble se poursuivre au Wemmelien.

(*) Séance du 5 avril 1961.

(1) H. Leriche, *L'Éocène des bassins parisiens et belges*, Compte rendu de la réunion extraordinaire de la Société géologique de France (*Bull. Soc. géol. Fr.*, 4e série, 12, 1912, p. 676-789).

(2) M. Gulinck et A. Hacquaert, *L'Éocène*, in *Prodrome d'une description géologique de la Belgique*, sous la direction de P. Fourmarier, Liège, 1954.

(3) R. Furon et R. Soyer, *Catalogue des fossiles tertiaires du bassin de Paris*, Le Chevalier, Paris, 1947.

(4) L. et J. Morellet, *Le Bartonien du bassin de Paris, Mémoire de la Carte géol. de France*, Paris, 1948.

(5) R. Abrard, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 4e série, 28, 1928, p. 161-182.

(*Laboratoire de Géologie du S. P. C. N., Faculté des Sciences, Paris.*)

SÉDIMENTOLOGIE. — *Observations sur les traces d'organismes fouisseurs dans les minerais de fer ordoviciens de Basse-Normandie et sur l'importance de la bioturbation.* Note (*) de MM. **Louis Dangeard** et **Michel Rioult**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Dans une Note récente ([1]), nous avons attiré l'attention sur l'importance des organismes fouisseurs dans les sédiments ordoviciens de Basse-Normandie et nous avons montré pour la première fois que les traces d'activité animale se rencontraient aussi dans le minerai de fer. Nous voulons signaler ici les importantes modifications de texture du sédiment et les variations de composition de la roche minéralisée qui sont liées à la *bioturbation.*

L. Cayeux ([2]) avait beaucoup insisté sur le triage des oolithes par les courants. G. Courty ([3]) dans une série de Notes (1957-1961), a précisé la structure minéralogique des minerais de fer normands; il a fait appel à des variations dans les conditions de pH et de E_h et invoqué les phénomènes de *slumping* pour expliquer certains aspects des minerais.

L'action des courants et du slumping est reconnaissable à plusieurs niveaux, mais il nous est apparu que les organismes fouisseurs ont joué un rôle considérable dans l'acquisition des textures qui caractérisent les différentes couches minéralisées. La plupart des aspects typiques décrits et figurés dans notre première Note se retrouvent dans le minerai.

Les principales traces d'activité animale, terriers et galeries, sont mises en évidence par une réorganisation du matériel sédimentaire (oolithes, grains de quartz et ciment originel) suivant le parcours des organismes vivant à l'intérieur du sédiment. Les auteurs de ces traces sont rarement fossilisés.

Tous les stades intermédiaires existent entre les passées à terriers isolés et les couches à stratification primitive entièrement bouleversée après brassage du sédiment par les populations animales qu'elles abritent. Deux types de traces jouent un rôle important et se présentent partout : dans les passées schisto-gréseuses du mur et du toit, dans les passées oolithiques sans ciment et dans les faciès mixtes. Ce sont :

Les terriers laminaires : les oolithes y sont réparties en lentilles millimétriques aplaties, concaves vers le haut, superposées et alternant avec de minces passées de matériaux fins dont les éléments allongés sont orientés parallèlement aux lames empilées.

Leur largeur et leur profondeur varient entre 1 et 3 cm et leur longueur exacte est inconnue. La forme générale est celle d'une poche ou d'un sillon, sans paroi limitante individualisée : on attribue ces formes au creusement par des animaux à la recherche d'abri ou de nourriture; ils partent toujours de l'*interface* et la disposition de leurs lames peut servir à orienter un échantillon de roche.

Les galeries tubulaires : on distingue une partie axiale cylindrique, entourée d'enveloppes tubulaires, concentriques, de matériaux à coloration ou granulométrie différentes suivant la nature des couches traversées et l'orientation de la galerie.

Dans les passées schisto-gréseuses du minerai, ils apparaissent sous forme de couches concentriques ou parallèles suivant la section et de coloration, de reflet en lumière incidente ou de granulométrie variables. On observe ainsi une partie axiale constituée uniquement d'oolithes jointives sans ciment entourée de gaines de matériaux fins, de grains de quartz ou d'oolithes étirées, disposées concentriquement à l'axe. Les oolithes proviennent d'un niveau supérieur ou inférieur et sont amenées dans les zones fines par le fouisseur qui a traversé ces couches en descendant ou en remontant dans le sédiment. La partie axiale peut rester schisteuse et montrer des gaines grenues. Cet aspect est surtout caractéristique des « faciès mixtes » et se retrouve également dans les passées oolithiques où le fouisseur amène des matériaux fins. Dans les passées oolithiques sans ciment, le parcours du fouisseur peut apparaître sur les sections transversales, sous forme de volutes ou de cibles dessinées par les oolithes, plus ou moins aplaties et orientées par les mouvements du corps de l'animal et, sur les sections longitudinales, sous forme de « coups de rateau ». Le diamètre de ces galeries varie de 0,5 à 2 cm. Ces traces ne présentent pas de paroi limitante individualisée (un tube construit n'est pas à leur origine); le matériel grossier peut être rassemblé et tassé sur le pourtour, mais nous n'avons pas constaté une cimentation spéciale des éléments. Il semble que ces galeries à couches concentriques soient l'œuvre d'Invertébrés à corps mous, tels que les vers.

Les terriers laminaires semblent moins fréquents que les galeries tubulaires qui dominent aussi dans les « Schistes à Calymènes ».

Quand les terriers et galeries se recoupent et s'enchevêtrent, il s'ensuit une destruction progressive de la stratification primitive du sédiment : oolithes, grains de quartz et ciment sont malaxés, mélangés intimement; les oolithes semblent flotter dans le ciment ou jalonnent le trajet des fouisseurs. Sur le parcours des galeries et des terriers, les oolithes sont souvent étirées, étranglées, déchiquetées, vidées de leur nucleus, découpées à l'emporte-pièce, disposées en chapelet, impressionnées. Des oolithes de grande taille, sphériques, à enveloppe d'hématite, peuvent être amenées dans un niveau à petites oolithes aplaties, à écorces de chlorite. Les lambeaux schisteux effilochés ou les débris carbonatés, rongés et perforés, plus ou moins basculés, témoignent seuls de l'ancienne stratification. Le sédiment acquiert ainsi une nouvelle texture. Certains minerais « tachetés », à plages de sidérose et de chlorite, ont manifestement une semblable origine. On conçoit que les oolithes voyageant d'une zone à une autre subissent, en plus des transformations mécaniques, des modifications chimiques portant en particulier sur les états du fer qu'elles contiennent et acquièrent, du fait de la bioturbation, de nouvelles possibilités d'évolution. Toutes ces modifications imposées au sédiment par son *endofaune*, peuvent également aider à la compréhensoin des différences d'évolution constatées dans les éléments du minerai.

Les sédimentologistes admettent l'existence, dans les premiers décimètres des sédiments marins, de zones où varient les conditions d'acidité, le potentiel d'oxydoréduction, les associations bactériennes et les états du fer. D'autre part, si l'on considère l'activité actuelle

des Arénicoles et autres Invertébrés fouisseurs, on constate que ces organismes s'adaptent à des conditions de vie dans un milieu réducteur qu'ils modifient directement par l'apport de matière organique sous forme de mucosités, sécrétions et déjections, ou par digestion du sédiment lui-même et, enfin, qu'ils tendent à homogéniser les conditions physico-chimiques en brassant continuellement le sédiment qui les contient.

Le milieu de sédimentation des oolithes ferrugineuses contenait des fouisseurs comme nous venons de le montrer et de la matière organique, mise en évidence par G. Courty. Les écorces successives d'une même oolithe montrent souvent des différences sensibles de leur composition minéralogique. Les divers rapports entre l'oligiste, la sidérite et la chlorite sont peut-être à reconsidérer en fonction de la bioturbation, et de la présence d'une vase chargée de matière organique.

Nous avons rencontré des traces de fouisseurs dans « l' « hématite », le « carbonaté » et les passées chloriteuses, c'est-à-dire dans l'épaisseur totale du minerai ordovicien, de son mur à son toit. Nos échantillons ont été prélevés dans tous les synclinaux du Calvados (May, Urville et zone bocaine). Cette vaste répartition verticale et horizontale des phénomènes de bioturbation démontre l'ampleur des transformations qu'on peut attribuer aux organismes fouisseurs et souligne, une fois de plus, le rôle important du facteur biologique dans la diagénèse des sédiments.

(*) Séance du 27 mars 1961.

(1) L. DANGEARD et M. RIOULT, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 7e série, 1, 1960, p. 270-276, 1 figure, 1 planche.

(2) L. CAYEUX, *Et. Gîtes minéraux Fr.*, 1, 1909, VIII + 344 pages, 19 planches.

(3) G. COURTY, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 7e série, 1, 1960, p. 500-510; *Comptes rendus*, 250, 1959, p. 2237 et 252, 1961, p. 301.

GLACIOLOGIE. — *Épaisseurs de glace et débit solide de la Vallée Blanche supérieure* (*Massif du Mont-Blanc*). Note (*) de MM. **Louis Lliboutry** et **Roland Vivet**, transmise par M. Léon Moret.

L'épaisseur de la Vallée Blanche, dans sa partie supérieure, est très uniforme et égale à 175 m, dont 30 m de névé. Il s'y dépose l'équivalent de 270 cm d'eau par an, si (ce qui semble justifié) le bilan de masse est équilibré.

Le Laboratoire de l'Aiguille du Midi du C. N. R. S. a étudié, comme zone d'accumulation glaciaire type, la partie supérieure de la Vallée Blanche, vers 3 500 m d'altitude.

On a scellé quatre piliers, munis de plaquettes de centrage, sur la roche en place (points A, B, C, D de la figure). La base AB a été mesurée à la stadia (AB = 78,693 m) et le quadrilatère ABCD triangulé au Wild T 2 et au DKM 2, puis rattaché sommairement au réseau géodésique I. G. N. En avril 1960, une rangée incurvée de balises a été plantée à la sortie du bassin d'accumulation. On a suivi leurs mouvements (horizontaux et verticaux), et mesuré l'accumulation après chaque période de mauvais temps jusqu'en juillet 1960. Les visées effectuées depuis trois piliers ont donné des chapeaux bien supérieurs à ceux habituels avec des T 2, correspondant à des déviations des rayons lumineux dans le plan horizontal pouvant atteindre 2 mG/km. Les vitesses calculées (représentées sur la figure) sont de l'ordre de 20 m/an. Un accroissement de ces vitesses (de l'ordre de quelques décimètres par an) a été observé pendant l'été, ce qui s'expliquerait par un glissement apparu en aval. Sur la figure sont également portées quelques vitesses déterminées en 1958-1959 (balises L à R).

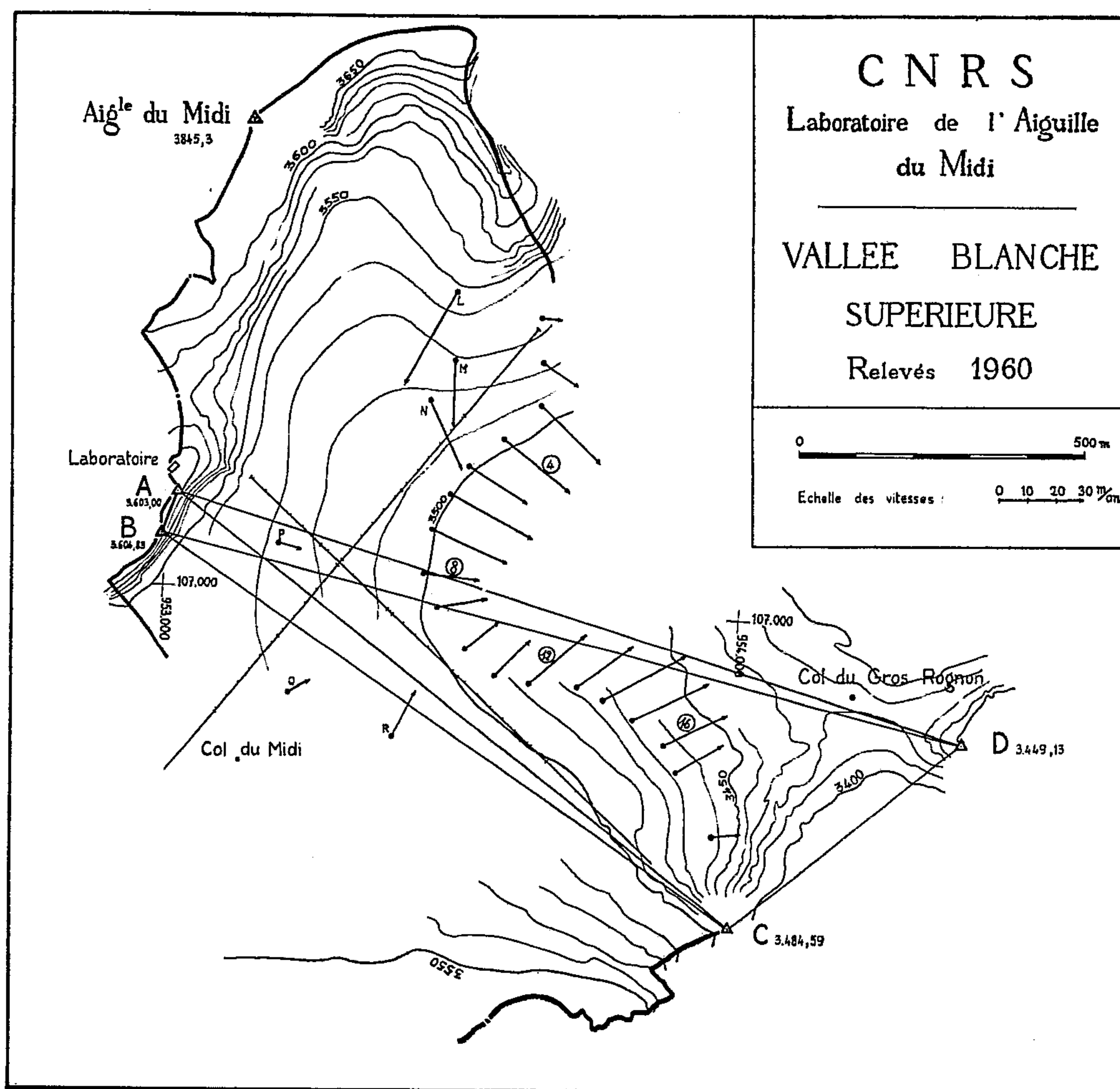
Nous avons déterminé avec soin deux profils rectilignes en croix, voisins de la ligne des balises (*fig.*, où seules les cotes de base obtenues par intersection ou relèvement sont portées). La Compagnie Générale de Géophysique y a procédé à une prospection sismique-réfraction au cours de laquelle ont été également observés des échos sur le lit. L'épaisseur en glace est remarquablement constante et voisine de 145 m, auxquels s'ajoutent environ 30 m de neige et de névé. L'épaisseur totale entièrement ramenée en glace, compte tenu des densités (au début août : $0{,}53 \pm 0{,}02$ dans la neige de l'hiver; $0{,}67 \pm 0{,}05$ dans le névé), est de 165 ± 5 m, et le rayon hydraulique le long d'un profil transversal de 144 ± 10 m.

Nous adoptons comme loi de fluage de la glace tempérée, pour une tension de cisaillement effective τ comprise entre 0,6 et 1,3 bar :

$$\dot{\gamma} = B\tau^n = 0{,}164\, \tau^3 \text{ an}^{-1}.$$

En supposant les vitesses parallèles, aucun glissement sur le lit et l'influence des parois latérales négligeable, on en déduit l'épaisseur du glacier en fonction de la vitesse superficielle u_0 et de la pente tg α :

$$e = \left[\frac{(n+1)\,u_0}{\mathrm{B}(\rho g \sin\alpha)^n}\right]^{\frac{1}{n+1}} = \frac{13{,}7\,u_0^{\frac{1}{4}}}{(\sin\alpha)^{\frac{3}{4}}}.$$



Au point de croisement des lignes de réfraction, la pente est très uniforme et égale à 0,100 (frottement sur le lit correspondant : $\tau = 1{,}24$ bar). La vitesse de la balise P en amont est 8,5 m/an, celle de la balise 8 en aval 19,6 m/an. Donc $u_0 = 14{,}0$ m/an environ et $e = 150$ m. De la courbure des lignes de niveau (R = 280 m) on déduit $\dot{\varepsilon}_y = 14{,}0/280 = 0{,}050$. Comme $\dot{\varepsilon}_x = (19{,}6 - 8{,}5)/260 = 0{,}043$ il s'ensuit $\dot{\gamma} = 0{,}093$ et $\tau = 0{,}83$ bar en surface.

Le débit solide le long du profil curviligne des balises est $3{,}5.10^6$ m^3 de glace par an, à 6 % près. La surface du bassin versant en amont du profil curviligne est 1,14 km^2 à 2 % près. Il s'ensuit, en admettant un

bilan équilibré, que la précipitation nette moyenne est 270 ± 20 cm d'eau vers 3 500 m d'altitude.

L'équilibre du bilan semble résulter de l'identité de nos altitudes avec celles mesurées par J. Vallot en 1911. (Cette zone n'avait pas pu être restituée par l'I. G. N. d'après les photos aériennes de 1939 et 1958, faute de détails sur le névé.)

(*) Séance du 27 mars 1961.

OCÉANOGRAPHIE. — *Sur le rapport* C/N *dans les sédiments littoraux.* Note (*) de Mme **Jeanne-Marie Ottmann** et M. **François Ottmann**, transmise par M. Jacques Bourcart.

Les travaux de Trask admettent que dans les sédiments marins le rapport C/N est relativement constant, variant de 8 à 12 avec une moyenne de 10 et des valeurs extrêmes de 5,5 et 20, ce qui a conduit certains auteurs à ne doser que l'azote et à calculer le carbone et la matière organique à partir de l'azote. Or Wiseman et Bennet (1) montrent que C/N varie dans des proportions beaucoup plus grandes (5 à 34) et N isolé ne peut servir à calculer C et la matière organique. De plus, les méthodes de dosages diffèrent selon les auteurs et les résultats sont publiés sans préciser si C, N et C/N sont dosés sur le sédiment brut ou sur la fraction fine. Ceci ne paraît pas avoir d'importance pour les sédiments profonds généralement fins, mais pour les sédiments littoraux il faut définir la fraction étudiée, car la matière organique se trouve toujours associée à la fraction fine et même argileuse.

Nous avons groupés dans un tableau les résultats obtenus sous des latitudes et climats variés. Les méthodes utilisées (2) sont comparables et ont été discutées avec les différents auteurs. Les sédiments littoraux sont pris à une profondeur inférieure à 200 m, souvent à quelques mètres et dans des milieux divers : plateau continental, littoral, baies, estuaires, lagunes et même marécages salés tropicaux du type mangrove. Le cas du golfe de Cariaco (Venezuela) est très particulier : malgré une profondeur inférieure à 100 m, on trouve des boues à globigérines au contact de sédiments terrigènes grâce à une importante remontée d'eau froide. Les valeurs obtenues sont légèrement plus faibles (10 à 20 %) car les dosages sont faits sur la fraction $< 72\ \mu$ au lieu de $< 43\ \mu$.

Lieu et auteur.	Spécification.	Nombre d'échantillons.		C.	N.	C/N.
	Mers tempérées.					
Japon :						
K. Kato (3) Hokkaido (0 à — 160 m)	Plateau continental et littoral. Dosages sur vases brutes	16	Max.	2,98	0,35	22
			Min.	0,64	0,06	4
			Moy.	1,23	0,14	9
T. Okuda (4) Baie de Matsushima (0 à — 5 m)	Dosages sur sédiment brut	38	Max.	3,96	0,30	17
			Min.	1,17	0,10	11
			Moy.	2,75	0,21	13
Brésil :						
F. et J. M. Ottmann (5) Cabo Frio (0 à — 200 m)	Plateau continental et littoral. Dosages sur < 43 µ	25	Max.	4,47	0,44	13
			Min.	1,09	0,10	6
			Moy.	2,16	0,21	10
Méditerranée :						
C. Duboui-Razavet (6) Delta du Rhône	Vases lagunaires actuelles. Dosages sur le sédiment brut	13	Max.	3,53	0,33	39
			Min.	0,24	0,03	4
			Moy.	1,33	0,12	11
J. M. Richard-Ottmann (2) Baie de Villefranche-sur-Mer (0 à — 200 m)	Vase putride d'accumulation de posidonies. Dosages sur < 43 µ	8	Max.	3,41	0,22	27
			Min.	2,86	0,17	15
			Moy.	3,11	0,19	16
	Vase de la baie. Dosages sur < 43 µ	19	Max.	1,92	0,09	27
			Min.	0,97	0,05	8
			Moy.	1,27	0,07	18
	Mers tropicales.					
Mer des Caraïbes :						
F. Ottmann et P. Roa Morales (7) Golfe de Cariaco (0 à — 100 m)	Sables coquillers. Dosages sur < 72 µ	8	Max.	8,75	0,64	19
			Min.	1,71	0,13	12
			Moy.	4,56	0,31	15
	Sables et sables vaseux continentaux. Dosages sur < 72 µ	20	Max.	8,59	0,73	24
			Min.	1,40	0,08	12
			Moy.	5,19	0,31	17
	Vases à globigérines (« upwelling »). Dosages sur < 72 µ	15	Max.	10,66	0,76	29
			Min.	2,85	0,14	13
			Moy.	7,56	0,45	17
Brésil :						
F. et J. M. Ottmann (8) Embouchure de l'Amazone (0 à — 100 m)	Argiles terrigènes. Dosages sur < 43 µ	14	Max.	1,35	0,04	44
			Min.	0,33	0,02	15
			Moy.	0,74	0,03	24
	Sables coquillers du plateau continental. Dosages sur < 43 µ	5	Max.	1,35	0,07	39
			Min.	0,93	0,02	16
			Moy.	1,08	0,05	22
F. et J. M. Ottmann (9) Embouchure du Capibaribe Recife (0 à — 5 m)	Vases d'estuaire. Dosages sur < 43 µ	20	Max.	4,75	0,40	23
			Min.	1,78	0,10	10
			Moy.	3,60	0,20	18
F. et J. M. Ottmann (10) Barra das Jangadas (0 à — 5 m)	Estuaires et mangroves. Dosages sur < 43 µ	14	Max.	10,27	0,40	32
			Min.	2,47	0,13	10
			Moy.	4,91	0,19	26

1° Les valeurs extrêmes de C/N présentent des variations très grandes en un même lieu et encore plus en diverses régions géographiques : 4 à 22 au Japon (Kato), 15 à 44 pour le plateau continental de l'Amazone. Dans l'absolu elles varient donc de 4 à 44.

2° Les valeurs moyennes sont beaucoup plus élevées dans les mers tropicales et généralement supérieures à la moyenne de 10, surtout pour les dépôts tout à fait littoraux ou les baies fermées.

3° C est maximal dans les zones tropicales et les mangroves, ce qui s'explique si l'on admet que le carbone est essentiellement un produit de la photosynthèse par les algues microscopiques. Une zone devant l'Amazone fait exception car elle correspond à la zone de dispersion des limons du fleuve et est très pauvre en zoo et phytoplancton.

4° Les régions les plus riches en azote seraient celles d'eaux froides naturellement ou ayant une importante remontée d'eaux froides (vases à globigérines de Cariaco par exemple).

Les deux derniers points montrent que le carbone et l'azote varient en sens inverse en fonction de la température : C/N est très élevé en mers tropicales à cause de l'abondance des algues vertes, et beaucoup plus faible, voisin de 10 en eaux tempérées à froides.

Les mers profondes sont beaucoup plus pauvres en matière organique que les mers littorales, tropicales ou tempérées. En effet seule une partie infime de la matière organique en suspension atteint le fond et se fixe dans les sédiments. C/N y est toujours assez bas et voisin de 10, ceci peut-être du fait que les eaux profondes sont froides? Dans ce cas, la valeur de C/N voisine de 10 serait caractéristique d'un équilibre entre le carbone et l'azote lié à la basse température des eaux. Inversement, les sédiments des zones littorales des pays tropicaux auraient des C/N beaucoup plus élevés par suite de la production plus intense de carbone par les algues vertes.

En conclusion, dans le cas des sédiments littoraux C/N est loin d'être constant et constitue au contraire une variable en fonction du climat, d'où l'impossibilité de calculer le carbone et la matière organique à partir de l'azote. Il faut doser le carbone et l'azote séparément. Par contre, dans les mers profondes C/N serait à peu près constant, car les eaux profondes échappent aux facteurs climatiques tels que température et insolation. Ce n'est là qu'une hypothèse de travail, mais elle mérite d'être approfondie.

(*) Séance du 5 avril 1961.
(1) WISEMAN et BENNET, *in* KUENEN, *Marine Geology*, 1940, p. 400.
(2) J.-M. RICHARD-OTTMANN, *Diplôme d'Études Supérieures*, Paris, 1955.
(3) K. KATO, *Mém. Fac. Fish.*, Hokkaido, 14, n° 2, 1956, p. 91.
(4) T. OKUDA, *Trabs. IBMO*, Récife, 2, 1960.
(5) F. et J. M. OTTMANN, *Ibid.*, 3, 1961.
(6) C. DUBOUL-RAZAVET, *Rec. Trav. Stat. Mar. d'Endoume*, 17, bull. 10, 1955.
(7) F. OTTMANN et P. ROA MORALES, *Rev. Géogr. phys.*, 1960.
(8) F. et J.-M. OTTMANN, *Trabs. I. B. M. O.*, Récife, 1, 1959.
(9) F. et J.-M. OTTMANN, *Ibid.*, 1, 1959.
(10) F. et J.-M. OTTMANN, *Ibid.*, 2, 1960.

(*Institut océanographique, Récife, Brésil.*)

OCÉANOGRAPHIE PHYSIQUE. — *Un nouvel appareil enregistreur de courants et de mouvements de turbulence près du fond.* Note (*) de MM. **Pierre Lacroix** et **Lucien Laubier**, présentée par M. Jean Coulomb.

La connaissance précise et l'enregistrement continu des courants au niveau même du fond se sont révélés indispensables à une meilleure compréhension de nombreux problèmes biologiques. Nous avons donc entrepris l'étude, puis la réalisation d'un courantomètre répondant à ces conditions; nous en présentons ici la description.

Les différents types de courantomètres utilisés actuellement de manière courante sont presque tous conçus sur les principes de base suivants : un dispositif adéquat compte le nombre de tours d'un moulinet entraîné par le courant, des ailettes profilées orientent l'ensemble de l'appareil face au courant principal, et un système plus ou moins compliqué (un compas dont les mouvements sont contrôlés mécaniquement, électriquement ou photographiquement) enregistre la direction de ce courant. Ces modèles variés de courantomètres, dont la liste est fort longue ([1]), présentent, tout au moins pour les mesures que nous nous proposons de faire, deux défauts importants : imprécision en direction, surtout dans le cas de courants faibles ou à changements de sens rapides, et impossibilité de mesure d'oscillations même de très basse fréquence, par suite de l'inertie dans la mesure de direction et de celle propre au système tournant. Un mouvement oscillant est donc enregistré, dans les meilleures conditions, comme le serait un courant de direction constante et de vitesse variable; de plus, ces appareils assez encombrants restent reliés au navire où se fait l'enregistrement ou, s'ils sont autonomes, ne peuvent guère fonctionner plus de 15 jours à un mois. Ces différents modèles sont en réalité des débitmètres, dont le temps d'intégration est rarement inférieur à 1 ou 2 mn, et au mieux de 15 s.

La connaissance instantanée des données vitesse et direction ne peut être obtenue que par des appareils mesurant non plus le débit du courant, mais la pression qu'il exerce sur un capteur. Quelques courantomètres ont été construits sur ce principe; dès 1906, Nansen ([2]) propose un système comportant un disque concave revêtu de papier paraffiné quadrillé sur lequel un style, porté par un simple pendule servant de capteur, vient à intervalles de temps donnés, graver direction et vitesse du courant; cet appareil, encore grossier, fournit cependant une mesure instantanée de la vitesse et de la direction, mais ne donne pas la succession dans le temps des phénomènes enregistrés. En 1912, Delage ([3]) décrit un « bathyrhéomètre » enregistreur dont l'ensemble mécanique de mesure et d'inscription est enfermé dans une sphère étanche servant de capteur. Outre les difficultés d'emploi de cet appareil encombrant et lourd, l'utilisation en mer

et l'étude des graphiques (dont la durée ne peut dépasser 24 h) ont révélé de nombreuses imperfections et d'importantes erreurs dans les résultats obtenus ([4]). Plus récemment, en 1940, Doodson ([5]) propose un « enregistreur de courant pour mesurer la turbulence » qui est lui aussi un mesureur de pression : le couple de rotation d'un moulinet est équilibré par une paire de ressorts étalonnés. Vitesse et direction sont mesurés par procédés électriques; l'enregistrement reste intermittent, bien qu'il soit possible d'enregistrer la vitesse seule avec une grande précision en continu. Enfin Krauss ([6]), au cours de l'année 1960, a utilisé en mer du Nord un courantomètre basé sur le même principe. La mesure et l'enregistrement des déplacements d'un capteur cylindrique sont assurés électriquement. L'appareil, très encombrant, est malgré son intérêt, imprécis et très peu sensible aux courants faibles.

Nous avons cherché à réaliser, à partir d'une mesure de pression et non de débit, un appareil qui fournisse avec précision les données vitesse et direction en continu, près du fond, et qui, dans le domaine littoral (jusqu'à 50 m de profondeur environ), puisse assurer un service prolongé. La liaison entre l'ensemble enregistreur et la sonde, actuellement réalisée par câbles, est prévue par ondes courtes. Son peu d'encombrement et son poids réduit en permettent l'installation précise par l'emploi de la plongée en scaphandre autonome; une embase différente autorisera cette mise en place depuis la surface à toute profondeur.

La sonde proprement dite comprend un capteur relié, par l'intermédiaire d'une suspension à la cardan, à deux axes orthogonaux; ces axes transmettent respectivement leurs mouvements, grâce à un accouplement magnétique multipolaire à faible glissement, à des synchrodétecteurs transformateurs de coordonnées logés dans des boîtiers étanches. Une jupe et une coquille de protection limitent au maximum les remous; la sonde comprend encore une base stable avec pieds articulés, un niveau à collimateur et une boussole d'orientation. Les données recueillies par cette sonde sont actuellement conduites par câbles vers l'ensemble électronique qui assure analyse et enregistrement des résultats.

Cet ensemble comprend le troisième synchrodétecteur fournissant sur une voie le module de vitesse lorsque, sur la deuxième voie, on maintient en permanence un courant nul; l'azimut est alors donné par la position angulaire de l'axe du synchrodétecteur; un moteur biphasé alimenté avec le signal d'erreur préalablement amplifié maintient ce zéro électrique; le courant fourni par une génératrice accouplée au moteur est déphasé et réinjecté en amont pour stabiliser le système. Dans ces conditions, la voie vitesse est enregistrée directement par un galvanomètre, alors que l'azimut, donné par la position angulaire d'un axe pouvant tourner de 360°, doit être linéarisé avant enregistrement; à cet effet, une came en cœur entraîne un chariot par l'intermédiaire d'un galet; ce chariot est relié

par câble à l'aiguille de la deuxième voie de l'enregistreur. L'enregistrement est du type électrique sur papier métallisé. Pour augmenter ses performances et simplifier son utilisation, l'appareil comprend un grand nombre de dispositifs automatiques : mise en route de l'enregistrement si, pendant un temps réglable de 0,5 à 5 s, la vitesse du courant est supérieure à une limite prédéterminée et arrêt après retombée en dessous de cette valeur au bout de 2 à 60 s; augmentation, dans le rapport 60 à 1, de la vitesse de déroulement du diagramme, si la vitesse angulaire du courant dépasse une limite réglable, pendant 0,5 à 5 s, et retour au déroulement lent pour une diminution de ces variations de cap au bout de 2 à 60 s.

En cas d'arrêt de déroulement du diagramme par immobilisation du capteur à la position 0, l'enregistrement de signaux espacés à volonté de 2 à 25 mn et entraînant automatiquement une avance du diagramme de 1 mm permet de connaître la durée de ces périodes de repos.

Sur le diagramme, les deux secteurs Est-Sud-Ouest et Est-Nord-Ouest peuvent être différenciés de trois manières : enregistrement en trait discontinu sur un seul secteur, marquage spécial sur le bord du diagramme secteur Nord-secteur Sud, et inscription en traits gras ou maigres.

Un certain nombre de protections et de rappels visuels signalent : manque de diagramme, court-circuit dans la sonde ou dans le câble de liaison, enregistrement en secteur Nord ou Sud, contrôle des différentes tensions d'alimentation.

(*) Séance du 20 mars 1961.

(1) H. U. Sverdrup, M. W. Johnson et R. H. Fleming, *The Oceans, their physics, chemistry and general biology*, New-York, Prentice-Hall inc., 1946.
(2) F. Nansen, *Publ. Circonst., Cons. Perm. Intern. Explor. Mer*, n° 34, 1906.
(3) Y. Delage, *Bull. Inst. Océan.*, n° 231, 1912.
(4) Y. Delage, *Ann. Inst. Océan.*, 7 (11), 1917.
(5) A. T. Doodson, *Rev. Hydrogr.*, 17 (1), 1940.
(6) W. Krauss, *Kieler Meeresf.*, 16 (1), 1960.

(*Laboratoire Arago, Banyuls-sur-Mer; et Mazères-sur-le-Salat.*)

MÉTÉOROLOGIE. — *Influence d'un champ électrique sur la congélation des gouttes d'eau surfondues.* Note (*) de Mme **Maud Roulleau**, présentée par M. André Danjon.

Lorsque des gouttes d'eau surfondues sont soumises à un champ électrique intense, la surfusion cesse très rapidement et d'autant plus vite que le champ est plus grand. Il est possible que ce phénomène intervienne dans la formation des précipitations atmosphériques.

On sait que la température à laquelle l'eau surfondue gèle sous l'influence des noyaux naturels n'est pas reproductible d'une mesure à l'autre, malgré les précautions habituellement prises pour fixer les conditions expérimentales. Cela suggère que ces dernières dépendent d'un ou de plusieurs paramètres dont on ne tient pas compte. Nous avons recherché si le champ électrique auquel est soumis l'échantillon d'eau pouvait constituer un de ces paramètres.

Dans ce but, nous avons soumis des gouttelettes d'eau surfondue à un champ électrique intense. Les gouttes sont déposées sur une plaque de verre posée au fond d'une cuvette métallique remplie d'huile de silicone. Une électrode en forme de grille, également immergée dans l'huile, est maintenue au-dessus des gouttes à l'aide de cales isolantes. On applique une différence de potentiel de l'ordre de plusieurs milliers de volts entre cette grille et la cuvette métallique. La température reste constante pendant toute la durée d'application du champ; mais les gouttes ont été préalablement refroidies à une température légèrement inférieure, de sorte que tous les noyaux de congélation actifs à la température choisie pour l'expérience aient déjà provoqué la congélation de quelques gouttes.

Lorsqu'on applique le champ électrique, on constate :

1° que certaines gouttes restées jusqu'alors surfondues se solidifient;

2° que, pour une durée déterminée d'application du champ, à une température donnée, ces solidifications sont d'autant plus nombreuses que le champ est plus grand;

3° que ce phénomène est indépendant du sens du champ.

A titre d'exemple, le tableau I donne les résultats de trois expériences faites à — 10° C sur les mêmes gouttes, avec successivement des champs de 3 000, 4 000 et 5 000 V/cm.

On voit qu'environ la moitié des gouttes sont gelées au bout de 7 mn sous un champ de 3 000 V/cm, 2 mn sous un champ de 4 000 V/cm, et 30 s sous un champ de 5 000 V/cm.

Nous nous sommes assurée que ce phénomène n'était pas dû à une précipitation, sous l'influence du champ, des poussières éventuellement contenues dans l'huile de silicone, et qui pourraient constituer dans certains cas des noyaux de congélation. D'autre part, en mettant les gouttes en suspension

dans une huile de silicone de grande viscosité, on a pu vérifier qu'il n'était pas dû non plus à l'aplatissement des gouttes sur leur support de verre.

Il paraît logique de penser que ce phénomène est susceptible de jouer un rôle important en physique des nuages. C'est pourquoi nous avons fait des expériences analogues sur des brouillards artificiels contenus dans une cuve refroidie, et à l'intérieur de laquelle se trouvent deux grilles permettant d'appliquer des champs de mêmes valeurs que ceux que nous avons utilisés au cours des expériences précédentes.

TABLEAU I.

Temps (mn).	Nombre de gouttes gelées.		
	3 000 V/cm.	4 000 V/cm.	5 000 V/cm.
0,25	9	5	21
1	22	88	148
2	32	140	192
3	41	165	218
4	60	187	226
5	73	196	226
7	115	203	226
9	158	221	226
11	179	226	226
13	210	226	226
15	216	226	226
17	220	226	226
19	226	226	226

On observe effectivement que le nombre de gouttelettes de brouillard gelées à une même température est beaucoup plus grand en présence du champ. Pour une température de — 15° C avec un champ de 5 000 V/cm, il devient impossible de les dénombrer.

Étant donné que l'on rencontre des champs électriques de cet ordre de grandeur dans les nuages orageux au voisinage des éclairs, on peut s'attendre à ce que ce phénomène ait une influence sur l'importance ou la nature des précipitations.

(Observatoire de Magny-les-Hameaux.)

(*) Séance du 5 avril 1961.

BOTANIQUE TROPICALE APPLIQUÉE. — *Sur deux Caféiers remarquables de la forêt sèche du Sud-Ouest de Madagascar* (Coffea Humbertii *J. F. Ler.* et C. Capuronii *J. F. Ler.*). Note de M. **Jean F. Leroy**, présentée par M. Henri Humbert.

Depuis une vingtaine d'années les recherches taxonomiques relatives au Caféier ont passablement marqué le pas; une seule espèce a été décrite depuis 1941, année que marque la publication du Mémoire classique de J. Lebrun sur les espèces congolaises. Je me propose aujourd'hui d'attirer l'attention sur deux espèces malgaches extrêmement originales et dont l'analyse permet un notable approfondissement conceptuel du genre *Coffea* L.

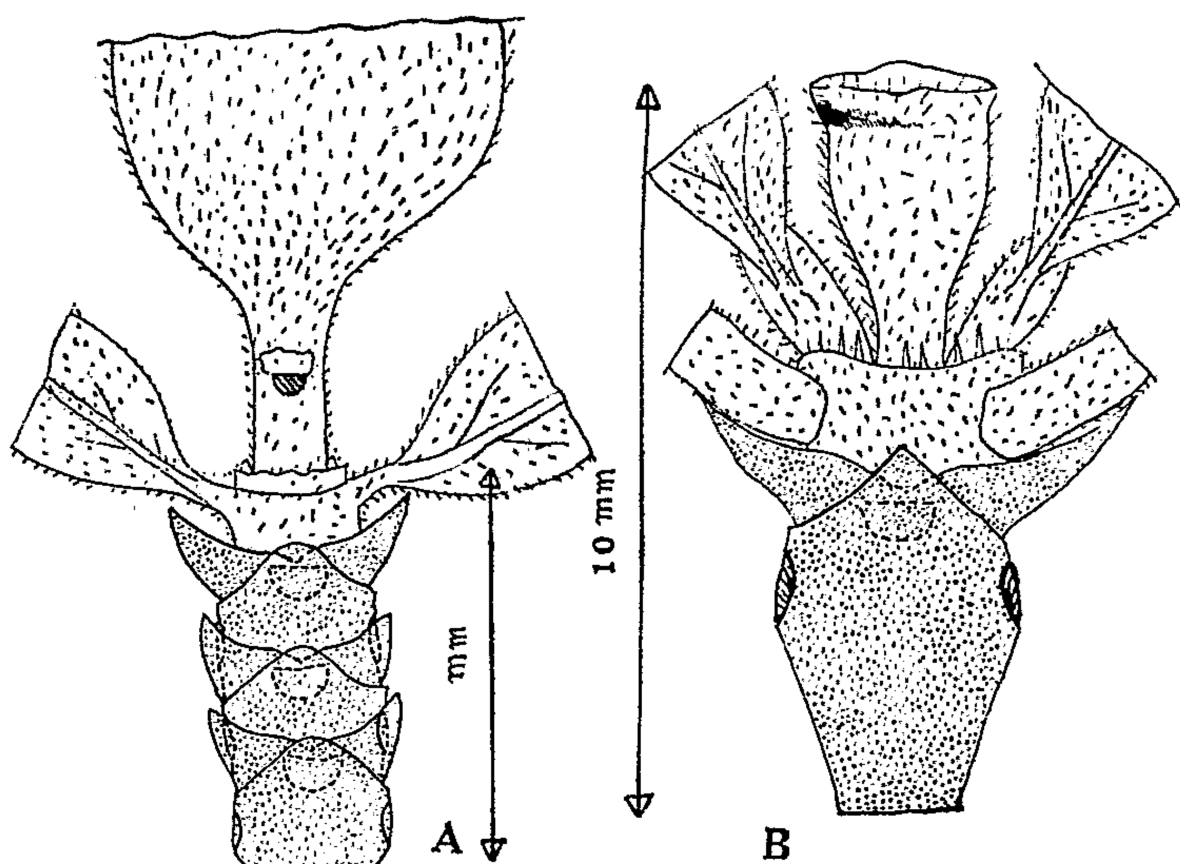


Fig. 1. — *C. Humbertii* (S. F. 542) Ramules fructifères, portant fruit adulte (A) ou avorté (B).

Les spécimens de l'une d'elles, que j'ai nommée *Coffea Humbertii* (¹), (²), ont été récoltés par H. Humbert (1947) et par R. Capuron, (1949), dans les forêts sèches de Lambomakandro, à l'Est de Sakaraha, et de l'Isonto, district de Tuléar, forêts caractérisées par une végétation de xérophytes (notamment Euphorbes, *Adansonia*, *Didierea*, etc.) annonçant le *bush* méridional extrêmement aride : c'est déjà le *Domaine du Sud* de H. Humbert, biotope étrange où ne survivent le plus souvent que des plantes spéciales, définies surtout par leur mode d'adaptation. Notre Caféier se singularise principalement par son comportement de croissance et de développement : c'est une espèce à feuilles *réduites*, *caduques*, à inflorescences *uniflores*, sans calicules, terminales à l'extrémité de ramules anciennes isolées, courtes (entre-nœuds sans élongation), monopodiales. Deux sortes de ramules fructifères, en dehors des ramules végétatives : les unes portent un fruit mûr à leur extrémité, et, latéralement, un cycle

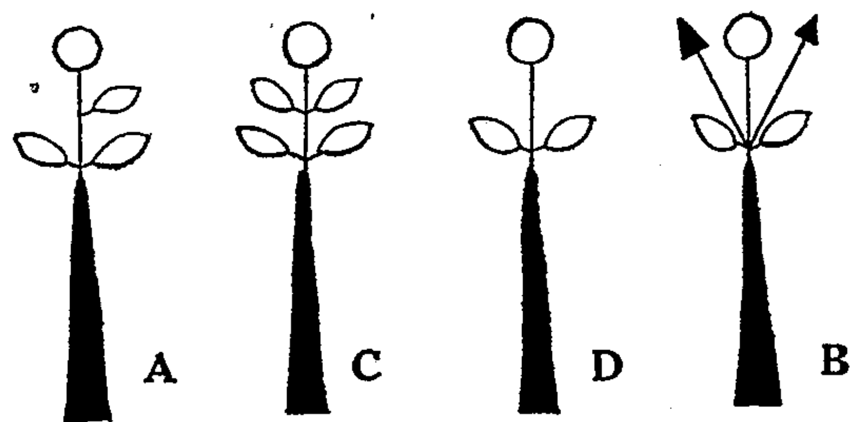


Fig. 2. — *C. Humbertii* (S. F. 542) Schémas de la ramule fructifère (en noir la partie ancienne du rameau).

(quelquefois un et demi ou deux) de feuilles de type végétatif (*fig.* 1, 2 et 3, A, C, D). Les autres se terminent aussi par un fruit, mais à l'état jeune, arrêté précocement dans son développement, et alors flanqué de deux ramules en activité de croissance et ayant pour origine les bourgeons axillaires des feuilles (*fig.* 1, 2 et 3, B). On peut penser que dans le premier cas un phénomène d'inhibition hormonale (liée au développement du fruit) intervient pour maintenir la quiescence des bourgeons axillaires,

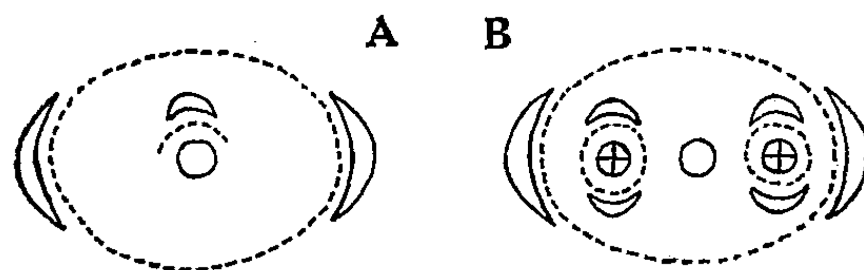


Fig. 3. — Diagrammes correspondant aux schémas A et B (*fig.* 1 et 2).

inhibition levée dans le second cas par suite de l'avortement du fruit (avortement qui devra faire l'objet de recherches); mais ce peut être plutôt un phénomène de nutrition. Une chose est sûre, en tout cas : la croissance de la plante se trouve périodiquement bloquée, en nombre de points, par la production rapide de fleurs terminales (théoriquement cymu-

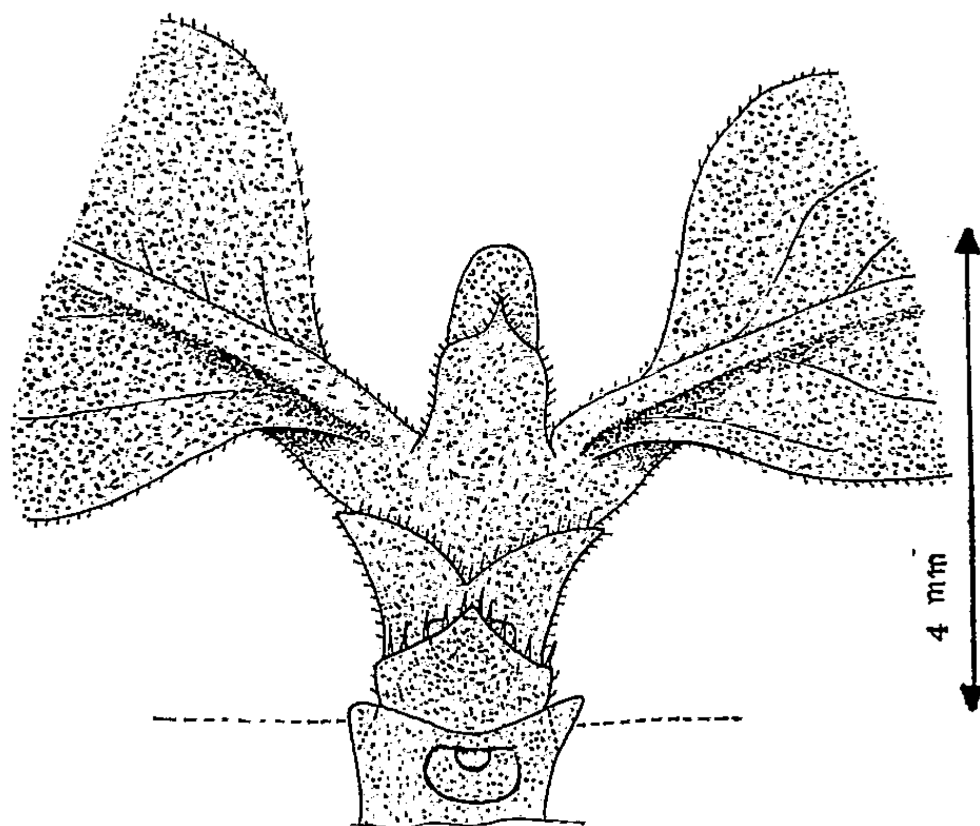


Fig. 4. — *C. Humbertii* (S. F. 542) Bourgeon végétatif apical.

les uniflores) et chaque fruit met un terme définitif à la ramule qui le porte. Les bourgeons végétatifs terminaux (n'ayant pas pour origine les méristèmes axillaires des feuilles, mais étant homologues des cymes uniflores elles-mêmes) semblent peu nombreux dans l'exemplaire étudié (*fig.* 4). Quoi qu'il en soit, le conflit entre l'activité végétative et l'activité générative se résout ici selon un mode que ne présente aucune autre espèce de Caféier d'Afrique, mode que l'analyse sur le vivant et en conditions expérimentales permettra de définir avec rigueur. On ne saurait trop insister sur l'intérêt qu'il faut porter, pour des raisons et théoriques et économiques, à la découverte et à l'étude des espèces sauvages des climats arides. Tout à fait éloigné du *Coffea Bertrandi* A. Chev. (sect. *Mascarocoffea* A. Chev.), autre Caféier xérophytique du Sud (à la vérité beaucoup moins xérophile; il croîtrait, selon Humbert, dans les ravins boisés au Nord de l'Androy), mais à feuilles persistantes celui-ci, et de faciès plus banal, le *Coeaff Humbertii* sera le type d'une section nouvelle ([3]), propre à Madagascar, du genre *Coffea*, à situer tout au voisinage de la section *Paracoffea* Miq. (*C. floreifoliosa* A. Chev., etc.), avec laquelle il pourrait former un même sous-genre. Une deuxième espèce, caractérisée principalement par de petits fruits y prendra place : je la dédie à R. Capuron sous le nom de *Coffea Capuronii* (Forêt d'Isonto, S.-O., Humbert nº 20017, 1947 : holotype).

([1]) La priorité de récolte de cette espèce appartient à H. Humbert (nºs 19 929, 20 007, 20 020 et 20 029, récoltés en 1947).

([2]) *Coffea Humbertii sp. nov.* : Frutex foliis deciduis. Rami novelli puberuli. Folia subsessilia, ovato-elliptica v. obovata, apice attenuato v. obtuso, 2-3 cm longa, 1-1,6 cm lata, integra, basi acuta supra subtusque puberulo-tomentosa, nervis lateralibus utrinque 4-6, subtus prominentibus; domatiæ minimæ piliferæ; stipulæ juveniles deltoideæ, sparse puberulæ, apiculatæ, 2-4 mm longæ, diu persistentes. Flores solitarii, terminales, tomentosi brevissime pedicellati; calycis limbus brevissime lobulatus, 7-8 lobulis; corolla...; stamina...; discus non tumidus; receptaculum campanuliforme, truncatum, tomentosum. Drupæ sparse tomentosæ, breviter pedunculatæ, oblongæ, basi rotundatæ v. attenuatæ, 11-15 mm longæ, 10-12 mm et 7-9 mm latæ; endocarpium ± 0,3 mm latum. Semina plano-convexa, oblonga, sulcata; testa cum 2-3 longis nervis; embryo curvus, ±4 mm longus, cotyledonibus reniformibus.

Holotype : R. Capuron, 26 février 1949, S. F. 542, **P.** (Rameau avec feuilles, fruits jeunes et adultes.)

([3]) *Baracoffea sect. nov.* (Bara : population humaine du pays où croît le Caféier en question) (Holotype : S. F. 542); Folia *decidua, parva.* Ramuli fructiferi breves. Inflorescentiæ in *cymas unifloras* brevissime pedunculatas *terminales* cum 2-4 *foliis* dispoti. Calyculi : o. *Drupae.* Species 2, madagascarienses.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude comparée du métabolisme des sucres chez les Pommes de terre saines et atteintes du virus de l'Enroulement.* Note (*) de MM. **Étienne Perdrizet** et **Claude Martin**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Les variations du métabolisme des sucres provoquées par le virus de l'Enroulement de la Pomme de terre ont été étudiées à l'aide d'un traceur radioactif, le carbone 14. Des différences importantes de l'intégration du $^{14}CO_2$ dans le saccharose, le glucose et le fructose ont été observées.

Les virus responsables chez les plantes de maladies du type « jaunisse », comme l'Enroulement de la Pomme de terre, sont encore très mal connus.

En effet, ces virus n'ont jamais été isolés à l'état pur et ils ne sont, en général, pas doués de propriétés antigéniques. On ne possède donc aucun moyen permettant de les repérer, de les analyser, de suivre leur multiplication, hormis l'étude de l'évolution des symptômes dont ils sont responsables.

L'impossibilité d'une étude directe du parasite contraint donc les chercheurs qui s'intéressent à ces graves maladies, à orienter leurs recherches vers les déviations du métabolisme que provoquent ces virus.

Le phénomène le plus frappant dans ce domaine est certainement l'accumulation, parfois considérable, de glucides (amidon, saccharose, sucres réducteurs) chez les plantes malades. Il a été mis en évidence, dès 1913, par Quanjer ([1]), puis confirmé par certains auteurs parmi lesquels il faut citer : Murphy ([2]) (1923), Thung ([3]) (1928), Barton-Wright et Mc Bain ([4]) (1932), Coïc ([5]) (1945).

Après avoir nous-mêmes vérifié ce résultat chez la Pomme de terre atteinte du virus de l'Enroulement et chez la Betterave atteinte du virus de la jaunisse, nous avons tenté d'étudier le phénomène d'une façon plus approfondie en utilisant comme traceur un radioélément, le carbone 14.

Pour cela, des pommes de terre des variétés Ultimus, Bintje, Voran et Claudia présentant des symptômes très nets d'Enroulement et des plantes saines de même âge et de même origine, cultivées en serre, furent placées sous cloche de verre en présence de $^{14}CO_2$ pendant 5 mn. Après avoir laissé les plantes métaboliser ce $^{14}CO_2$ pendant 15 mn au total, l'ensemble des tiges et des feuilles fut broyé dans l'alcool à 95°. Les sucres furent séparés des autres constituants par passage sur résines échangeuses d'ions (permutite 50 et amberlite I. R. A. 400), chromatographiés sur papier et dosés, après élution (et hydrolyse pour le saccharose), selon la méthode de Nelson ([6]). Leur radioactivité fut mesurée avec un compteur Geiger type L. C. T.

L'examen des résultats, résumés dans le tableau ci-dessous (la variété Ultimus étant prise en exemple), montre que le métabolisme des sucres est tout à fait différent chez les plantes saines et chez les plantes malades.

Dosage et mesure de la radioactivité des sucres chez les Pommes de terre saines et atteintes d'enroulement (*Var.* Ultimus).

1er essai : 3 novembre 1959; 2e essai : 19 décembre 1960.

	Quantité dosée en microgrammes pour 1 g de poids frais.			Radioactivité comptée en nombre de coups par minute pour 1 g de poids frais.			Radioactivité spécifique en nombre de coups par minute par micromole.		
	Saccharose.	Glucose.	Fructose.	Saccharose.	Glucose.	Fructose.	Saccharose.	Glucose.	Fructose.
				Premier essai.					
Plante saine............	75	1 580	865	1 800	11 625	11 025	8 200	1 325	2 300
» enroulée.........	780	2 145	3 600	5 400	4 910	3 975	2 400	415	200
Plante enroulée × 100 / Plante saine	1 040	136	416	300	42	36	29	31	8,7
				Deuxième essai.					
Plante saine............	460	1 468	380	3 707	411	280	2 760	50	135
» enroulée.........	2 700	3 540	2 856	2 090	100	80	260	5	5
Plante enroulée × 100 / Plante saine	587	241	752	56	24	29	9,4	10	4

Au stade de la maladie que nous avons choisi, l'accumulation de sucres chez les plantes malades est déjà considérable : la quantité de saccharose passe en moyenne et pour ce cas particulier de 1 à 8, celle du glucose de 1 à 2 et celle du fructose de 1 à 5,5.

Mais ce qu'il est surtout intéressant d'examiner en détail, c'est le métabolisme du ^{14}C assimilé par photosynthèse. On peut en effet supposer que la teneur en ^{14}C traduit quantitativement l'importance de la synthèse des métabolites dans lesquels il s'intègre pendant la durée de l'expérience (ici 15 mn).

S'il en est vraiment ainsi, il apparaît que la synthèse du saccharose reste comparable chez les plantes saines et chez les plantes malades, tandis que celle du glucose et du fructose est extrêmement ralentie (environ trois fois moins importante) chez les plantes malades.

Le calcul des radioactivités spécifiques par micromoles montre enfin des différences profondes dans le métabolisme du glucose et du fructose chez les plantes malades. L'accumulation de ce dernier est en effet beaucoup plus importante que celle du glucose; un simple examen du rapport :

$$\frac{\text{Radioactivité spécifique chez les plantes saines}}{\text{Radioactivité spécifique chez les plantes malades}}$$

le prouve : il passe en effet de 1/3,2 pour le glucose à 1/11 pour le fructose.

Il nous est impossible pour le moment, d'interpréter toutes ces observations. Seule une étude dynamique du métabolisme des glucides, réalisée en fonction du temps depuis le moment de l'inoculation jusqu'à l'extériorisation des symptômes, nous permettra peut-être d'expliquer les relations qui existent entre ces phénomènes et la synthèse du virus. Cette étude est en cours.

(*) Séance du 27 mars 1961.

(1) H. M. Quanjer, *Meded Landbouwhoogeschool.*, 6, 1913, p. 41.

(2) P. A. Murphy, *Sc. Proc. Roy. Dublin Soc.*, 17, 1923, p. 163.

(3) T. H. Thung, *Tijdschr over Plantenziekten*, 34, 1928, p. 1-74.

(4) E. Barton-Wright et A. M. Mac Bain, *Trans. Roy. Soc. Edin.*, 57, 1932, p. 309-349.

(5) Y. Coïc, *Ann. Agron.*, 15, 1945, p. 86-109.

(6) N. Nelson, *J. Biol. Chem.*, 153, 1944, p. 375-380.

(Station Centrale de Pathologie végétale, I. N. R. A., Versailles.)

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Les pigments d'une huile de chaulmoogra africaine :* Caloncoba Weltwitschii (*Gilg*). Note (*) de M. **Jean Pelt**, transmise par M. Marcel Delépine.

Les huiles de chaulmoogra d'origine africaine présentent des colorations très variables, non seulement selon les espèces dont elle proviennent, mais encore, pour une même espèce, selon l'origine géographique et le lieu de récolte.

C'est ainsi, par exemple, que les huiles de *Caloncoba Welwitschii* sont pratiquement incolores, lorsqu'elles sont obtenues à partir de graines récoltées au Cameroun. Elles présentent, au contraire, une très belle coloration jaune d'or lorsqu'elles proviennent de graines originaires du Gabon. C'est donc sur cette matière première que nous avons entrepris l'étude des pigments.

La courbe d'absorption, dans le visible, d'une solution des lipides dans l'hexane normal a tout d'abord été établie au moyen du spectrophotomètre de Jobin et Yvon. On observe une très forte absorption dans le jaune et deux sommets caractéristiques à 640 et 680 mμ (*fig.*). Si elle présente l'allure caractéristique des caroténoïdes, cette courbe ne permet pas cependant la mise en évidence certaine d'un pigment déterminé. Les sommets très étalés, entre 445 et 450 mμ d'une part, et aux environs de 480 mμ d'autre part, laissent en effet présager la présence de plusieurs pigments caroténoïdes, possédant des spectres d'absorption très voisins. Par contre, les clochers très nets, mais beaucoup moins élevés, à 640 et 680 mμ indiquent la présence des chlorophylles α et β.

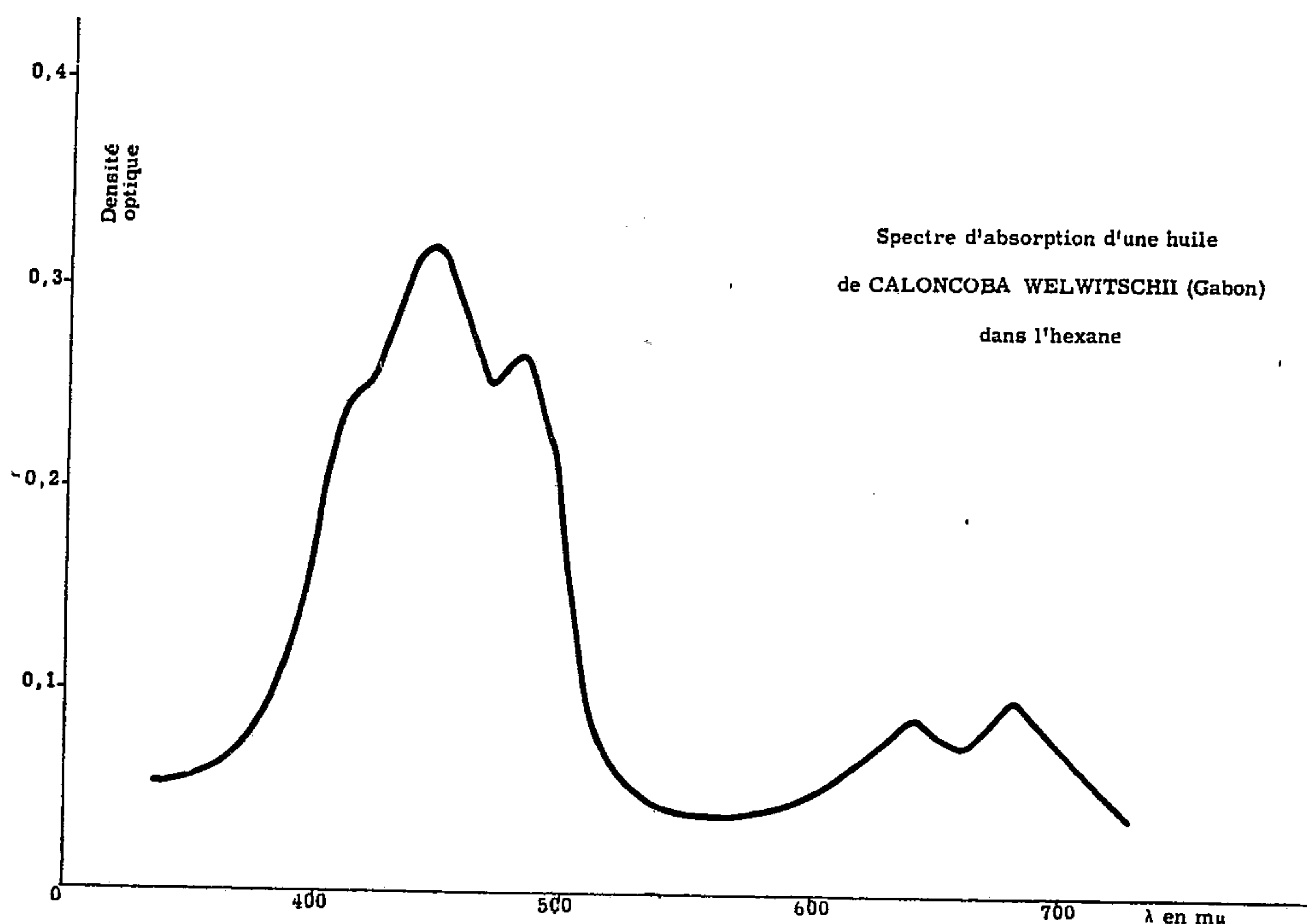
En vue de préciser ces résultats, les matières insaponifiables ont été extraites après saponification ménagée des lipides par la potasse alcoolique à la température de 65°. On connaît en effet, la grande sensibilité à l'oxydation des caroténoïdes, et la facilité avec laquelle ils peuvent s'isomériser [1]. Aussi convenait-il d'éviter une ébullition prolongée en milieu alcalin.

Les matières insaponifiables ont ensuite été extraites successivement par de l'éther de pétrole et par de l'éther sulfurique. Les pigments sont ainsi séparés en deux fractions selon la méthode dite de « partage entre solvants » couramment utilisée dans la chimie des caroténoïdes [2]. L'éther de pétrole dissout en effet les hydrocarbures (carotènes, lycopènes) alors que l'éther sulfurique, utilisé ensuite, dissout les pigments hydroxylés et en particulier les xantophylles.

Dans le cas de l'huile présentement examinée, la solution éthéro-sulfurique obtenue à l'issue de ces épuisements, apparaît comme étant, à volume égal,

la plus colorée. Il est aisé de mettre en évidence, en dressant sa courbe d'absorption dans le visible, la xantophylle et les deux chlorophylles déjà observées.

La solution éthéro-pétrolique est chromatographiée sur une colonne d'alumine standard préconisée par Kuhn, Brockmann et Lederer ([3]), ([4]). Le chromatogramme, qui révèle quatre anneaux colorés, numérotés de bas en haut, est élué par un mélange contenant 95 % d'éther de pétrole et 5 % d'éther sulfurique. Le spectre d'absorption des fractions correspondant



aux anneaux I et II permet de caractériser l'α-carotène (en solution dans l'hexane, la courbe révèle deux sommets caractéristiques à 447 et 463 mμ), et le β-carotène (sommets caractéristiques à 450 et 464 mμ).

Par contre, les constituants de l'anneau III, n'ont pu être caractérisés à coup sûr : par analogie avec la constitution des pigments de l'huile de palme, étudiés par différents auteurs, notamment par S. Argoud ([2]), nous avions émis l'hypothèse qu'il correspondrait au lycopène. Cependant le spectre obtenu n'est nullement superposable à celui de ce caroténoïde, et il ne possède pas de sommet à 472 et 504 mμ. La courbe d'absorption est atypique sans aucun sommet caractéristique. De plus, l'absence certaine de phytoène et de phytofluène, composés incolores très faiblement absorbés (immédiatement au-dessous de l'α-carotène), et que Porter et Lincoln ([5]) considèrent comme des précurseurs du lycopène, tend également à prouver que ce pigment ne figure pas dans le mélange. L'anneau IV reste très solidement fixé à la colonne. Il a été élué par de l'éther sulfurique pur.

Son spectre est caractéristique de la xantophylle (absorption maximale à 447,5 et 477,5 mμ, solvant éther de pétrole). Il s'agit ici de petites quantités de xantophylle, entraînées en solution par l'éther de pétrole, la plus importante partie de ce caroténoïde étant dissoute par l'éther sulfurique.

Nous avons donc pu caractériser très certainement les carotènes α et β, la xantophylle, les deux chlorophylles et noter l'absence de lycopène et de ses précurseurs incolores.

La teneur en β-carotène paraît relativement faible. Afin de comparer la teneur en carotène de l'huile de *Caloncoba Welwitschii* du Gabon à celle de l'huile de palme, nous avons procédé au dosage de ce pigment par colorimétrie, en déterminant l'absorption à 450 mμ et la rapportant au coefficient du β-carotène, selon la technique indiquée par P. Cuvier (6). Le taux obtenu est de 0,01 % de β-carotène dans l'huile, soit une valeur approximativement 10 fois plus faible que celle des huiles de palme; elle paraît cependant digne d'être signalée.

(*) Séance du 27 février 1961.

(1) L. Zechmeister, *Chem. Rev.*, 34, 1944, p. 267.
(2) S. Argoud, *Oléagineux*, 9, 1954, p. 789.
(3) R. Kuhn et H. Brockmann, *Ber.*, 66, 1933, p. 407.
(4) R. Kuhn et E. Lederer, *Ber.*, 64, 1931, p. 1349.
(5) J. W. Porter et R. E. Lincoln, *Arch. Biochem.*, 27, 1950, p. 390-403.
(6) P. Cuvier, Institut de Recherche pour les huiles et oléagineux, 1955, Série scientifique, n° 8, p. 2-7.

(*Faculté de Pharmacie, Nancy.*)

PHYSIOLOGIE CELLULAIRE. — *Inhibition par l'oxygène de la biosynthèse de la nitrate-réductase chez les bactéries dénitrifiantes.* Note (*) de M. **Francis Pichinoty** et Mlle **Liliane d'Ornano**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Nous avons précédemment montré que l'oxygène exerce une action inhibitrice puissante sur la formation de la nitrate-réductase d'*Aerobacter ærogenes* (1), (2). On peut se demander si ce phénomène est largement répandu chez les bactéries. D'autre part, le problème se pose de savoir s'il se manifeste également chez les organismes dénitrifiants proprement dits, c'est-à-dire ceux qui réduisent le nitrate en composés gazeux de l'azote. Ce dernier point présente un grand intérêt pour la Microbiologie. En effet, Wijler et Delwiche (3) ont montré que la dénitrification bactérienne par des échantillons de sols ne se produit pas en aérobiose. Ces auteurs attribuent l'inhibition exercée par l'air sur la dénitrification à une utilisation préférentielle de l'oxygène comme accepteur d'électrons. Nos travaux antérieurs et les résultats rapportés dans la présente Note permettent d'établir que chez les organismes considérés l'oxygène inhibe la biosynthèse de la nitrate-réductase.

Ces recherches ont été réalisées avec huit espèces bactériennes anaérobies facultatives synthétisant en anaérobiose une nitrate-réductase active. Parmi celles-ci figurent trois organismes dénitrifiants vrais réduisant le nitrate en azote moléculaire : *Pseudomonas æruginosa*, *Pseudomonas denitrificans* et *Micrococcus denitrificans;* quatre espèces bactériennes appartenant à la famille des *Enterobacteriaceæ : Escherichia coli*, *Aerobacter ærogenes*, *Proteus vulgaris* et *Proteus rettgeri;* et une bactérie X non identifiée isolée à partir d'un échantillon de sol.

Les cultures sont effectuées en milieu complexe contenant du nitrate de composition suivante : Na_2HPO_4, $12H_2O$, 3,575 g; KH_2PO_4, 0,98 g; $MgSO_4$, 0,03 g; KNO_3, 10 g; $FeSO_4$, $CaCl_2$, traces; glucose, 4 g; extrait de levure Difco, 0,5 g; bacto-peptone Difco, 0,5 g; eau distillée, 1000 ml; pH 7. Les cultures aérobies sont réalisées dans des fioles à toxine agitées, les cultures anaérobies sont placées dans des ballons sous vide. Après 22 h d'incubation à 32°, les cellules sont centrifugées, lavées, puis remises en suspension. Afin d'éviter que les cultures aérobies synthétisent la nitrate-réductase pendant la centrifugation, on ajoute à celles-ci du chloramphénicol à la concentration de 25 μg/ml. Pour préparer les extraits, les bactéries congelées à — 15° sont broyées dans un mortier avec de la poudre d'alumine en présence de tampon phosphate pH 7 contenant du versène 10^{-4} M. Les débris bactériens sont séparés de la préparation enzymatique par centrifugation à 15 000 t/mn pendant 20 mn. Pour déterminer l'activité nitrate-réductase des cellules et des extraits, on mesure la vitesse d'oxydation d'une quantité connue de benzylviologène réduit par

un excès de KNO_3, sous vide, en tampon phosphate pH 7 à 37° ([4]). Les activités sont exprimées en micromoles de NO_3^- réduites par heure et par milligramme d'azote protéique.

TABLEAU I.

Étude comparée de l'activité des cellules et des extraits provenant de cultures aérobies et anaérobies.

		Aérobiose.	Anaérobiose.
Escherichia coli.	Cellules	16	366
	Extraits	15	342
Aerobacter ærogenes.	Cellules	0	75
	Extraits	0	50
Proteus vulgaris.	Cellules	0	300
	Extraits	0	181
Proteus rettgeri.	Cellules	0	56
	Extraits	0	43
Pseudomonas æruginosa.	Cellules	147	255
	Extraits	36	110
Pseudomonas denitrificans.	Cellules	35	137
	Extraits	0	70
Micrococcus denitrificans.	Cellules	15	331
	Extraits	0	162
Organisme X.	Cellules	30	163
	Extraits	50	128

Les résultats obtenus (tableau I) indiquent que pour une espèce bactérienne donnée, les cellules et les extraits de cultures aérobies présentent une activité nettement inférieure à celle des cellules et des extraits de cultures anaérobies. On voit que le degré d'inhibition par l'oxygène varie notablement suivant les espèces et que les extraits préparés à partir de cinq de ces organismes : *A. ærogenes*, *P. vulgaris*, *P. rettgeri*, *P. denitrificans* et *M. denitrificans* sont complètement dépourvus d'activité. Ces faits peuvent résulter de l'inhibition de la biosynthèse du système enzymatique ou de l'inactivation irréversible de celui-ci au contact de l'air. Des expériences réalisées avec *A. ærogenes* ont montré que la nitrate-réductase intracellulaire de cet organisme est parfaitement stable en aérobiose ([1]), ([2]). Nous avons vérifié qu'il en est de même pour l'enzyme d'*E. coli* et de *M. denitrificans*. Des suspensions cellulaires provenant de cultures anaérobies douées d'une activité nitrate-réductase élevée ont été aérées pendant 2 h à 37°; leur activité et celle des extraits correspondants ont été mesurées à nouveau dans les conditions anaérobies habituelles et comparées à celle des cellules et des extraits de la suspension initiale (tableau II). On voit que l'aération n'a aucune influence apparente sur l'activité, et par conséquent, n'exerce sur la nitrate-réductase préformée aucune inhibition de caractère irréversible.

TABLEAU II.

*Influence de l'aération sur l'activité des cellules et des extraits d'*Escherichia coli *et de* Micrococcus denitrificans.

		Avant aération.	Après aération.
Escherichia coli.	Cellules	366	400
	Extraits	342	333
Micrococcus denitrificans.	Cellules	331	332
	Extraits	162	226

On peut conclure de nos résultats que l'une des causes de l'absence de dénitrification dans les cultures aérobies consiste dans l'inhibition de la biosynthèse de la nitrate-réductase, enzyme qui catalyse la première étape des deux chaînes de réactions conduisant à la formation d'ammoniaque et d'azote moléculaire. Ce phénomène dont le caractère général mérite d'être souligné présente une analogie étroite avec la répression des systèmes enzymatiques par des produits du métabolisme. Tout se passe en effet, comme si, en aérobiose, les cellules cessaient de synthétiser une enzyme devenue inutile pour leur métabolisme oxydatif.

(*) Séance du 27 mars 1961.

(1) F. PICHINOTY et L. D'ORNANO, *Biochim. Biophys. Acta*, 48, 1961, p. 218.
(2) F. PICHINOTY et L. D'ORNANO, *Nature* (sous presse).
(3) J. WIJLER et C. C. DELWICHE, *Plant and Soil*, 5, 1954, p. 2.
(4) F. PICHINOTY, *Folia Microbiol.*, 5, 1960, p. 1.

(Laboratoire de Chimie bactérienne, Centre National de la Recherche Scientifique, C. R. S. I. M., 66, *rue Saint-Sébastien, Marseille*, 6e.)

PHYSIOLOGIE. — *Relation des décharges unitaires avec les ondes cérébrales spontanées et la polarisation corticale.* Note (*) de MM. **Jean Calvet** et **Jean Scherrer**, présentée par M. Léon Binet.

Le rapport des « ondes cérébrales » avec les décharges unitaires des neurones dérivées dans l'épaisseur de l'écorce cérébrale a été envisagé par plusieurs auteurs [Li et Jasper, 1953 ([1]); Calma et Arduini, 1954 ([2]); Spencer et Brookhart, 1961 ([3])].

L'utilisation de microélectrodes intracorticales multiples [Calvet et Scherrer, 1961 ([4])] apporte sur ce sujet des résultats particulièrement probants en permettant d'établir, lorsqu'on s'est placé dans les conditions favorables, une relation nette non seulement entre les ondes cérébrales et les décharges unitaires des neurones, mais également entre ces décharges et une polarisation artificielle du cortex.

La dérivation de l'activité électrocorticale a été réalisée par trois microélectrodes d'argent placées dans le même alignement, isolées sauf à leur extrémité, où leur diamètre est de l'ordre de 1 μ. Deux de ces microélectrodes sont fixes, l'une étant située à la surface, l'autre à 500 à 800 μ de profondeur; la troisième est placée sur un système coulissant qui la déplace dans le sens vertical, le long des électrodes fixes. Un tel dispositif permet de dériver simultanément les ondes cérébrales et les activités unitaires plus ou moins nombreuses.

L'enregistrement des phénomènes est effectué sur oscillographe cathodique et inscripteurs électromagnétiques à plumes. La polarisation appliquée

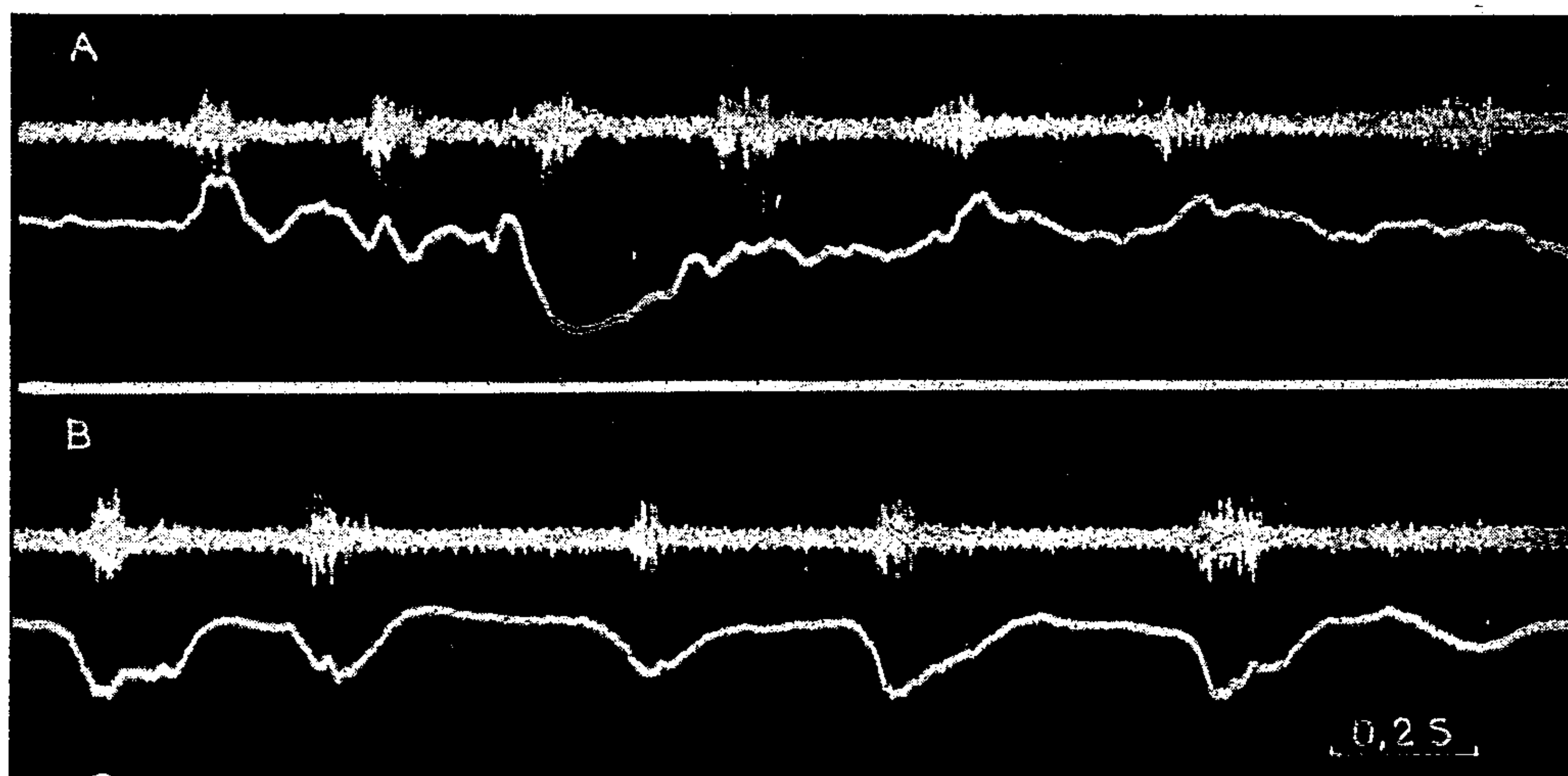


Fig. 1. — Relation entre les décharges cellulaires corticales (trace supérieure) et l'activité à type d'onde cérébrale (trace inférieure). Les ondes cérébrales sont dérivées en monopolaire de surface en A, et en transcorticale en B.

au cortex est obtenue en établissant une différence de potentiel de l'ordre de 100 mV, entre une électrode située à la surface de l'écorce cérébrale, en regard des électrodes d'enregistrement, et une électrode diffuse située à distance de l'encéphale.

La présente étude a été effectuée sur le gyrus suprasylvien de chats initialement anesthésiés à l'éther, secondairement immobilisés sous flaxédil; la préparation est maintenue sous ce curarisant, les régions de fixation de l'animal étant infiltrées à la procaïne.

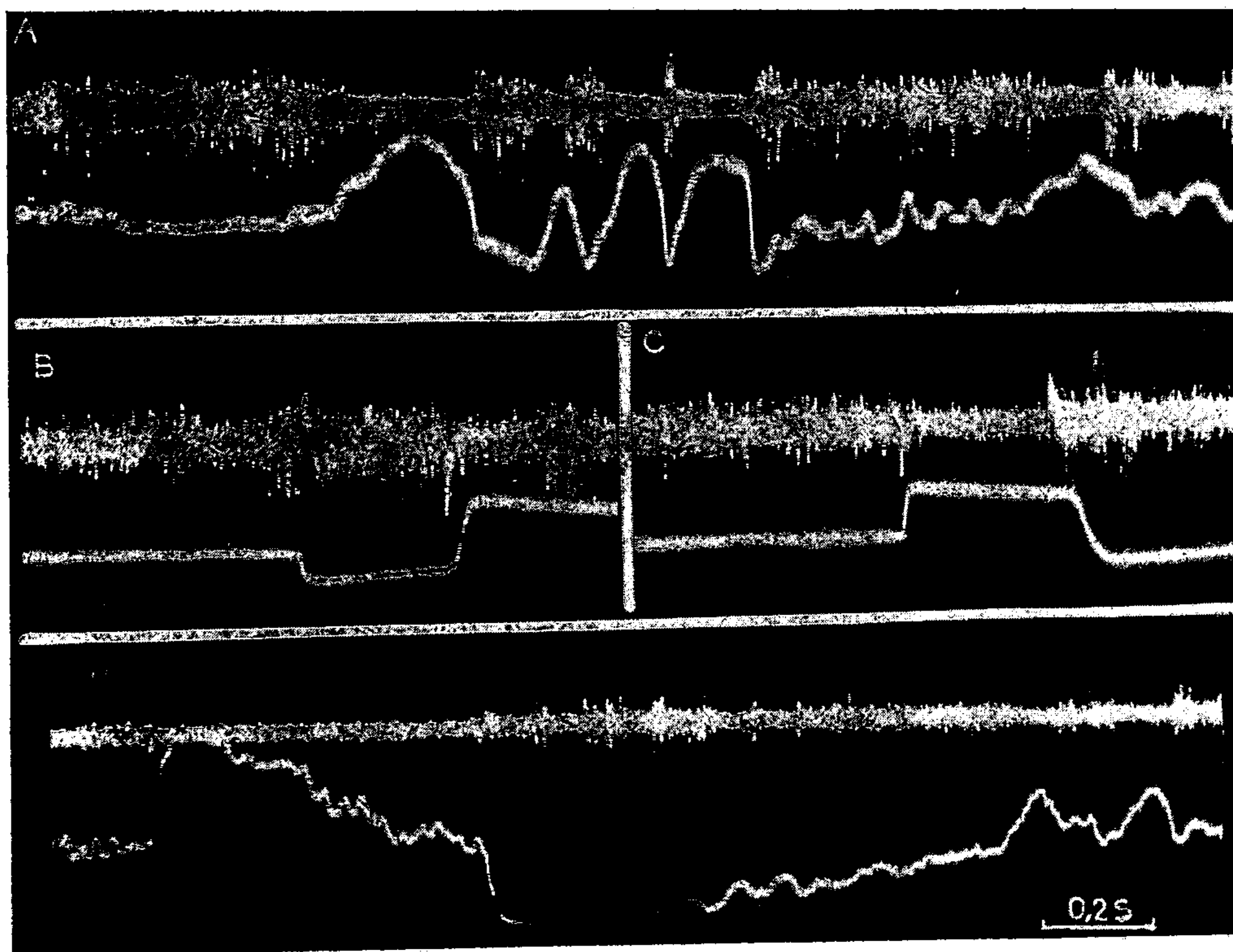


Fig. 2. — Relation des décharges cellulaires et des ondes cérébrales (A). Effets d'une polarisation de 200 mV appliquée à la surface du cortex : positive (B), négative (C). Effet d'une polarisation négative de 100 mV (D). Les ondes cérébrales et la polarisation sont recueillies en dérivation transcorticale, sur la trace inférieure de chaque enregistrement.

La relation entre les ondes cérébrales et les décharges unitaires des neurones peut être schématisée de la manière suivante : les ondes dont la positivité se situe en surface et la négativité vers 500 à 800 μ, s'accompagnent d'une augmentation des décharges unitaires (*fig.* 1 B), tandis qu'une diminution de ces décharges est liée aux ondes dont la négativité est située en surface et la positivité en profondeur (*fig.* 2 A). La relation exprimée ci-dessus est d'autant plus nette que l'amplitude des ondes cérébrales est plus grande. Elle vaut pour les neurones détectés dans les couches superficielle et moyenne de l'écorce cérébrale, étant moins constante pour ceux

situés au-dessous de 1200 à 1400 μ. Cette relation disparaît souvent lorsqu'on remplace la détection transcorticale bipolaire par une dérivation monopolaire (*fig.* 1 A).

Les effets de la polarisation de l'écorce cérébrale vont dans le même sens que ceux obtenus lors de l'activité spontanée (*fig.* 2). Lorsqu'on polarise positivement la surface corticale sus-jacente aux électrodes d'enregistrement, on constate une augmentation de l'activité unitaire (*fig.* 2 B); lors de la polarisation négative, un phénomène inverse se produit (*fig.* 2 C). Le niveau efficace de la polarisation est relativement modéré : en effet, la différence de potentiel qui apparaît dans ces conditions entre les électrodes d'enregistrement, n'est que de deux à trois fois supérieure à celle des grandes ondes spontanées. (*fig.* 2 D).

Les faits qui viennent d'être présentés établissent avec une très grande netteté la relation entre le sens et l'amplitude des dipôles corticaux d'une part, et d'autre part, les décharges neuroniques. Leur caractère probant tient à l'utilisation d'électrodes intracorticales multiples (Calvet et Scherrer, 1961), les dérivations monopolaires étant souvent trompeuses (*fig.* 1 A).

A partir de ces résultats, il paraît possible d'admettre que la plupart des décharges neuroniques sont liées à la présence d'un dipôle cortical positif en surface et négatif à une profondeur de 500 à 800 μ; ce dipôle peut être dû, soit à une activité cérébrale propre, soit à un courant d'origine extérieure. Cette dernière constatation pourrait impliquer, dans certains cas du moins, que l'onde cérébrale, compte tenu notamment d'arguments d'ordre chronologique, détermine la décharge unitaire.

(*) Séance du 27 mars 1961.

(1) C. L. Li et H. H. Jasper, *J. Physiol. (London)*, 121, 1953, p. 117-140.

(2) J. Calma et A. Arduini, *J. Neurophysiol.*, 17, 1954, p. 321-335.

(3) W. A. Spencer et J. M. Brookhart, *J. Neurophysiol.*, 24, 1961, p. 50-65.

(4) J. Calvet et J. Scherrer, *C. R. Soc. Biol.*, 155, 1961 (sous presse).

(*Chaire de Physiologie de la Faculté de Médecine de Paris* et *Centre de Recherches neurophysiologiques de l'Association Claude-Bernard et de l'Institut National d'Hygiène, Hôpital de la Salpêtrière.*)

CYTOPHYSIOLOGIE. — *Rôle possible de l'hémoglobine accompagnant le noyau des érythroblastes dans l'origine de la stercobiline éliminée précocement.* Note (*) de M. **Marcel Bessis**, Mme **Janine Breton-Gorius** et M. **Jean-Paul Thiery**, présentée par M. Albert Policard.

Une partie de la stercobiline éliminée précocement provient probablement de l'hémoglobine entourant le noyau expulsé par le réticulocyte.

On sait que les études de London et coll. (9) ont montré qu'après injections de substances considérées comme des précurseurs de l'hémoglobine (marquées par ^{14}C et ^{15}N), on retrouvait celles-ci dans les globules rouges pendant une période correspondant à la durée de vie de ces cellules. Toutefois, une partie des corps marqués (11 % environ chez l'Homme normal) se retrouvait dans les trois premiers jours dans la stercobiline fécale. Pour expliquer cette sécrétion précoce des substances injectées, on a invoqué plusieurs hypothèses [London et coll. (9), (10)] :

1° L'existence d'érythrocytes détruits avant, ou juste après, leur entrée en circulation (**).

2° Le catabolisme de la myoglobine, des catalases, des peroxydases, des cytochromes, etc.

3° L'existence d'hème non utilisé pour l'hémoglobino-formation.

4° L'éventualité de la synthèse directe de pigment biliaire, sans passer par la dégradation du cycle prophyrinique.

Nous pensons qu'une partie de cette stercobiline éliminée précocement peut avoir comme origine l'hémoglobine expulsée avec le noyau, lors de la formation du réticulocyte. Cette hypothèse se fonde sur les faits suivants :

1° Presque tous les auteurs admettent depuis les travaux de Jolly [*cf.* Jolly (5)] que chez les Mammifères et, en particulier, chez l'Homme, la formation du réticulocyte a lieu, en règle générale, par l'expulsion du noyau de l'érythroblaste. Elle peut être précédée ou non de fragmentation du noyau, mais la dissolution simple de la chromatine sans expulsion, si elle existe, est un phénomène rare. L'enregistrement microcinématographique en accéléré a confirmé ces données et elle a permis de connaître tous les stades du processus de l'expulsion [*cf.* Bessis (1)].

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1. — Vue générale de l'expulsion du noyau d'un érythroblaste (infection chronique). *Au centre* on remarque un noyau d'érythroblaste où les mottes de chromatine sont encore identifiables. Une mince couche de cytoplasme hémoglobinisé entoure le noyau qui est en train d'être phagocyté par une cellule réticulaire dont on voit une partie du cytoplasme. A côté du noyau se trouve un réticulocyte présentant quelques mitochondries. *En haut,* un érythroblaste (22.400 ×).



Fig. 1.

Fig. 2

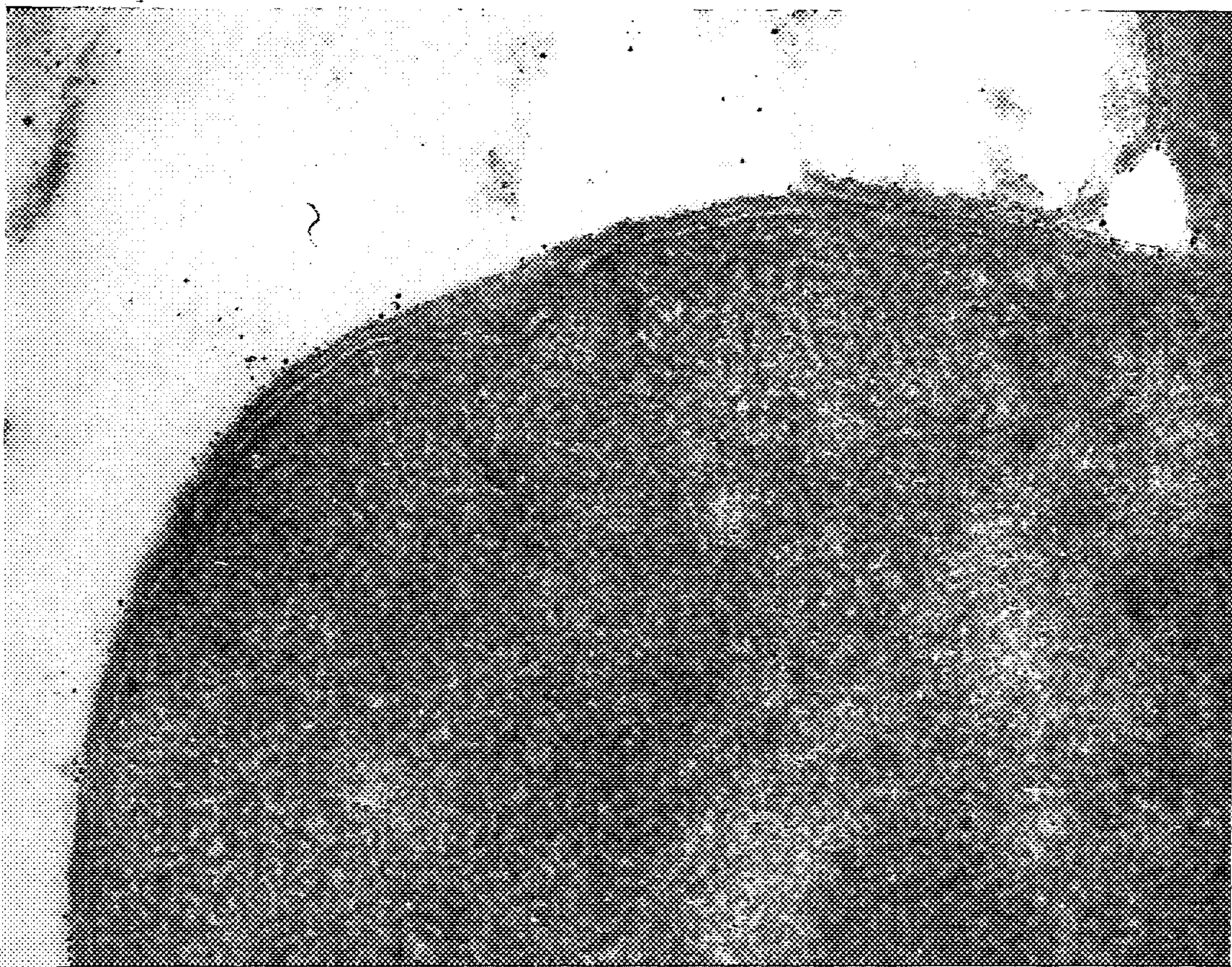


Fig. 3

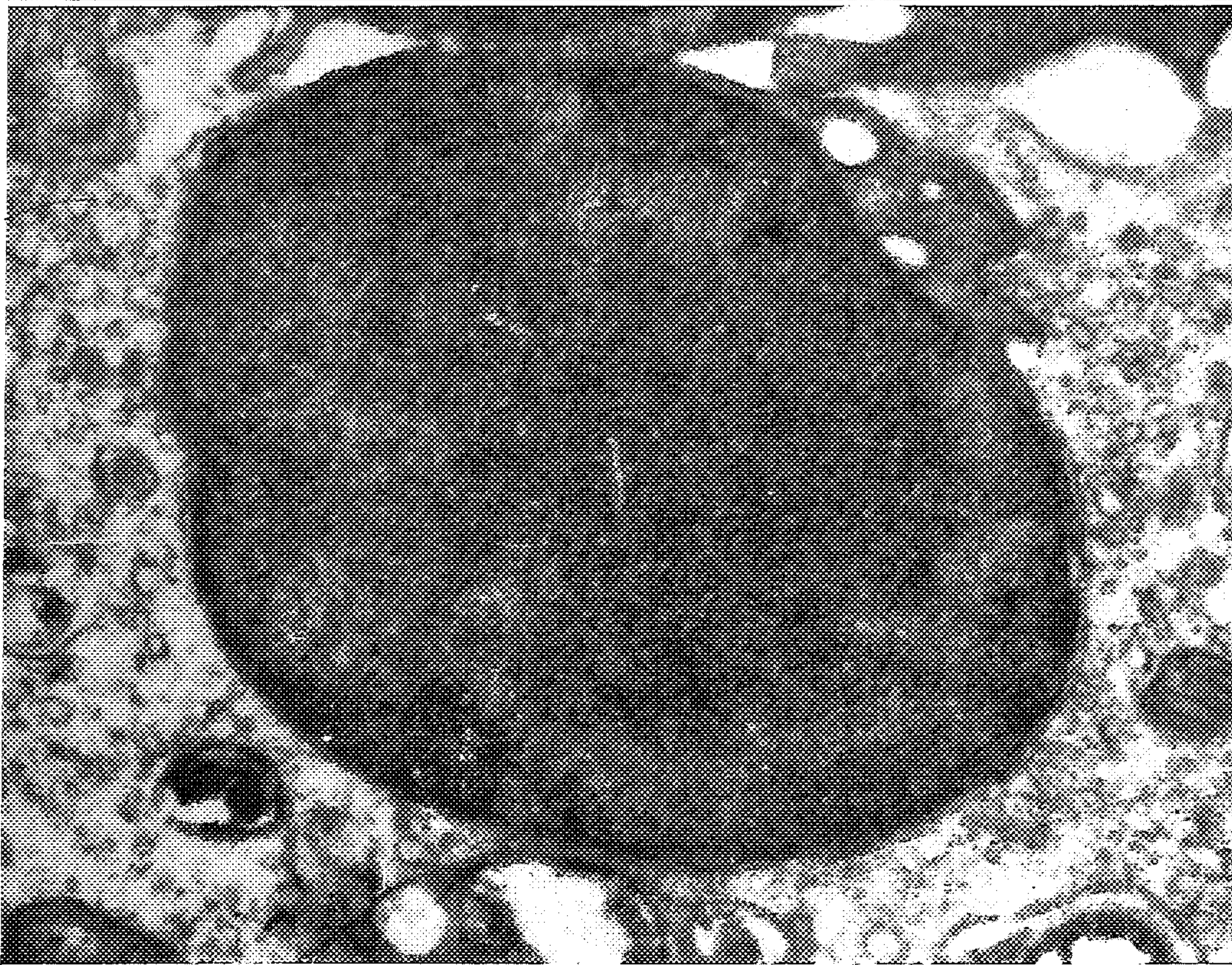


Fig. 2. — Noyau d'érythroblaste expulsé (anémie hémolytique). On voit ici une partie du noyau. On distingue très bien la double membrane nucléaire qui s'incurve *en haut*, au niveau de la zone de Golgi. A la membrane cytoplasmique sont attachées des molécules de ferritine (97.500 ×).

Fig. 3. — Noyau d'érythroblaste expulsé et phagocyté par une cellule réticulaire. On distingue dans le cytoplasme de celle-ci d'autres restes de phagocytose. Le noyau est entouré de sa double membrane. La couche de cytoplasme est mince sauf *en haut, à droite*, où elle s'élargit et montre trois vacuoles. Elles proviennent probablement de la cavulation de mitochondries (30.850 ×).

2° Les examens faits au microscope électronique ont montré que le noyau de l'érythroblaste expulsé entraînait avec lui une très mince partie du cytoplasme hémoglobinisé. Cette observation a déjà été faite il y a un an environ, par O. P. Jones [7] qui faisait remarquer que les noyaux expulsés étaient parfois « propres », parfois entourés de restes de cytoplasme pouvant contenir des mitochondries. Nos observations confirment pleinement et précisent celles de O. P. Jones : qu'on voie ce noyau près de se séparer, ou séparé du réticulocyte, ou que le noyau expulsé soit déjà à l'intérieur de la cellule réticulaire qui vient de la phagocyter, on observe un anneau de cytoplasme dans plus de 90 % des cas (*fig.* 1 et 2).

Dans ces noyaux expulsés, on peut presque toujours distinguer la double membrane limitant le noyau et autour d'elle une bande assez mince de cytoplasme hémoglobinisé. Cette bande a une épaisseur minimale de 500 Å. Dans certaines coupes de noyaux expulsés, on voit même toute la zone de Golgi, située dans une indentation du noyau. A ce niveau, le territoire hémoglobinisé a, dans les coupes sagittales, un diamètre d'environ 5 000 Å.

Les mitochondries qui sont entraînées dans la bande de cytoplasme sont plus ou moins cavulées, souvent même réduites à des vacuoles, où l'on ne distingue pas de restes de crêtes.

En faisant les rapports de la surface occupée par le cytoplasme hémoglobinisé périnucléaire sur celle de la surface totale du cytoplasme du réticulocyte, on peut évaluer d'une manière grossière la quantité d'hémoglobine ainsi expulsée et phagocytée précocement dans la moelle osseuse. Elle est d'environ 5 à 10 % de celle contenue dans le réticulocyte. Toutefois, cette évaluation quantitative est très aléatoire, étant faite sur des coupes et sans caractérisation chimique de l'hémoglobine.

Peut-être pourra-t-on avancer dans ces recherches par des études isotopiques chez les oiseaux, où le noyau des érythroblastes n'est pas expulsé.

3° La question du contenu en hémoglobine du noyau lui-même a fait l'objet d'un certain nombre de travaux [*cf.* Carvalho [2]]. Nous avons repris ces observations, mais, malgré une étude attentive et des photographies en série dans la bande de Soret, nous n'avons pas pu mettre en évidence d'hémoglobine à l'intérieur du noyau lui-même, qu'il soit expulsé, ou qu'il se trouve encore dans l'érythroblaste. S'il en existe, ce serait en très faible concentration par rapport à celle contenue dans le cytoplasme de l'érythroblaste acidophile.

(*) Séance du 27 mars 1961.

(1) M. Bessis, *Traité de Cytologie sanguine*, 1 vol., Masson et Cie, Paris, 1954.
(2) S. Carvalho, *Acta hæmat.*, 9, 1953, p. 220.
(3) J. C. Dreyfus, Schapira et J. Kruh, *C. R. Soc. Biol.*, 147, 1953, p. 782.
(4) C. A. Finch, D. H. Coleman, A. G. Motulsky, D. M. Dohonue et R. H. Reiff, *Blood*, 9, 1956, p. 807.
(5) J. Jolly, *Traité technique d'Hématologie*, 2 vol., Maloine, Paris, 1923.
(6) O. P. Jones, *VIIe Congrès de la Société Européenne d'Hématologie*, Londres, 1959.
(7) O. P. Jones, *Anat. Rec.*, 133, 1959, p. 294.
(8) L. G. Lajtha et R. Olivier, in *Hæmopoiesis*, 1 vol., Churchill, Londres, 1960.
(9) I. M. London, R. West, D. Shemin et D. Rittenberg, *J. biol. Chem.*, 184, 1950, p. 351.
(10) I. M. London et R. West, *J. biol. Chem.*, 184, 1950, p. 359.

(**) Nous ne parlons pas ici des cas pathologiques dans lesquels ce catabolisme précoce est très augmenté et généralement attribué « à une érythropoïèse inefficace » [London et coll. (10), Finch et coll. (4)].

Il semble que l'existence d'une érythropoïèse inefficace soit souvent admise, même chez l'Homme normal. Lajtha et coll. (8) en tiennent compte dans leur modèle d'érythropoïèse.

(*Centre National de Transfusion sanguine, École pratique des Hautes Études* et *Institut d'Hygiène, Paris.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Les modifications hypophysaires chez la Tortue terrestre* (Testudo mauritanica *Dumer*) *au cours du cycle génital.* Note (*) de MM. **Marc Herlant** et **Georges Grignon**, présentée par M. Robert Courrier.

Étude des modifications manifestées par les cellules gonadotropes de l'hypophyse au cours du cycle sexuel chez *Testudo mauritanica*. Les phénomènes observés permettent de conclure que chez les Reptiles, les cellules β secrètent FSH et les cellules γ, LH.

Comme l'ont déja souligné différents auteurs (1) à (4), le testicule des Chéloniens des régions tempérées manifeste au cours du cycle annuel, une dissociation diastémo-spermatique très accusée. Suivant ces auteurs, la spermiogénèse atteint son apogée en été et en automne, tandis que le tissu interstitiel présente son plus grand développement au printemps à un moment où la lignée séminale est encore au repos. D'autre part, il a été signalé que chez certains Chéloniens, la déhiscence ovulaire était suivie de la formation de corps jaunes (5), (6).

Ces phénomènes n'avaient toutefois pas été mis en évidence chez les Tortues terrestres. Leur confirmation chez de telles espèces présentait pour nous un grand intérêt car, au cours de recherches antérieures, nous avions identifié les différentes catégories cellulaires présentes dans l'antéhypophyse de *Testudo mauritanica* (7). Il convenait donc de vérifier si le lobe antérieur de l'hypophyse montrait des modifications concordant avec un tel comportement génital.

Notre étude a porté sur plus de 50 tortues mâles et femelles sacrifiées à différentes périodes de l'année. Nous avons prélevé l'hypophyse et le tractus génital de chacun de ces animaux et nous les avons fixés avec le mélange de Bouin-Hollande sublimé. Le tractus génital a été coloré par la méthode trichromique de Masson. L'hypophyse a été traitée par toutes les méthodes trichromiques et histochimiques qui nous avaient permis précédemment d'identifier les différentes formes cellulaires caractérisant l'antéhypophyse de *Testudo mauritanica*, c'est-à-dire, la méthode d'Heidenhain, celle de Cleveland-Wolfe, le PAS-orange G, l'aldéhyde-fuchsine et le bleu alcian après oxydation au permanganate sulfurique. La méthode tétrachrome au bleu d'alizarine acide mise au point par l'un de nous (8), nous a donné des résultats particulièrement favorables.

Rappelons que nous avons retrouvé dans l'antéhypophyse de *Testudo mauritanica* les cinq catégories d'éléments chromophiles décrites chez les Mammifères, c'est-à-dire, les trois formes glycoprotidiques, β, γ et δ et les deux formes protidiques, α et ε. Rappelons également que les cellules β se vacuolisent à la suite de la castration comme chez les Mammifères.

Résultats. — Au cours du cycle annuel, l'évolution de la spermatogenèse et celle du tissu interstitiel montrent effectivement la même dissociation que celle qui avait été précédemment décrite chez d'autres Chéloniens. En mai, les tubes séminaux ont un aspect plein, la spermatogenèse est arrêtée au stade de spermatocytes de premier ordre. Les premiers amas de spermies font leur apparition en juin mais ce n'est qu'à partir du mois d'août que la spermiogenèse devient très active, elle se poursuit pendant l'automne et le début de l'hiver et ce n'est qu'en février que les tubes se vident complètement de leurs spermatozoïdes. Dès l'automne ces derniers s'accumulent au niveau de l'épididyme, ils y demeureront jusqu'à l'été suivant. L'interstitielle suit un cycle nettement distinct. Son développement atteint son apogée au moment du réveil printanier lorsque les tubes séminaux sont au repos, son involution débute à la fin du mois de mai, elle s'accentue bientôt et les cellules diastématiques présentent un aspect conjonctif au moment où les tubes sont en pleine activité spermiogénétique.

Cette dissociation des activités exocrine et endocrine du testicule semble bien traduire des stimulations hypophysaires distinctes. Les modifications manifestées corrélativement par les cellules β et γ confirment entièrement cette hypothèse. Au printemps, les cellules β, auxquelles on attribue la sécrétion de l'hormone de stimulation folliculaire chez les Mammifères, offrent une image de repos manifeste, elles sont petites condensées et très chromophiles. Par contre, c'est à ce moment que les cellules γ atteignent leur plus grand développement, de plus, leur polarité vis-à-vis des sinusoïdes devient frappante, elles forment le long des vaisseaux, un revêtement palissadique continu. Enfin, elles montrent des images de dégranulation qui traduisent leur activité sécrétrice. Or, on sait que chez les Mammifères, les cellules γ sécrètent l'hormone de lutéinisation qui, chez le mâle, contrôle l'activité endocrine du testicule. En automne, ce sont au contraire, les cellules β qui entrent en activité, elles s'hypertrophient, poussent des pseudopodes vers les sinusoïdes et par suite d'une dégranulation intense, deviennent très peu chromophiles, tandis que les cellules γ diminuent de taille, perdent leur contact avec les sinusoïdes et présentent l'aspect d'éléments au repos.

Chez la femelle, la ponte a lieu vers la fin juin mais la déhiscence ovulaire est plus précoce et les œufs achèvent leur maturation dans l'oviducte. Simultanément, les follicules déshabités se transforment en ébauches de formations lutéiniques qui peuvent persister dans l'ovaire jusqu'après la ponte.

Les modifications dont l'hypophyse est le siège à ce moment sont moins tranchées que chez le mâle car au moment du réveil printanier chez la femelle, toutes les cellules chromophiles de l'antéhypophyse manifestent des signes d'activité sécrétrice. Cependant, on observe très nettement que l'hypertrophie et la dégranulation des cellules β précèdent la phase d'activité sécrétrice des cellules γ. Les cellules β deviennent fonctionnelles dès le

moment où les follicules ovariques entrent en croissance. Les cellules γ s'hypertrophient et prennent une disposition palissadique le long des sinusoïdes durant la période qui sépare la déhiscence ovulaire de la ponte, c'est-à-dire au moment où s'édifient dans l'ovaire des ébauches de corps jaunes. C'est à ce moment que les cellules γ atteignent leur plus grand développement et qu'elles sont le siège de phénomènes de dégranulation plus accusés encore que chez les mâles sacrifiés en mai.

Les modifications manifestées par les cellules gonadotropes de l'antéhypophyse au cours de la phase d'activité sexuelle chez *Testudo mauritanica* semblent donc bien démontrer que chez les Reptiles également, les cellules β sécrètent une hormone dont les effets sont comparables à ceux du facteur de stimulation folliculaire tandis que les cellules γ président à la sécrétion d'une hormone qui chez le mâle, contrôle l'activité endocrine du testicule et qui, chez la femelle exerce des effets lutéinisants.

(*) Séance du 20 mars 1961.

(1) P. L. Risley, *J. Morph.*, 63, 1938, p. 301.
(2) I. Hansen, *Anat. Rec.*, 72, 1938, p. 121.
(3) P. D. Atland, *Anat. Rec.*, 74, 1939, p. 109.
(4) Ch. Combescot, *Bull. Hist. Nat. Afrique du Nord.*, 45, 1954, p. 366.
(5) H. Rahn, *Anat. Rec.*, 72, 1938, p. 55.
(6) P. D. Atland, *J. Morph.*, 89, 1951, p. 599.
(7) G. Grignon et M. Herlant, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2032.
(8) M. Herlant, *Bull. Microsc. appl.*, 10, 1960, p. 37.

(*Laboratoire d'Histologie, Université de Bruxelles, 97, rue aux Laines, Bruxelles.*)

BIOLOGIE. — *Nouvelles recherches sur l'ovoimplantation.*
Note (*) de M. **Alexandre Psychoyos**, présentée par M. Robert Courrier.

Le retard de la nidation chez la Ratte peut être obtenu expérimentalement par la castration de l'animal au 4e jour de la gestation [1]. Dans ce cas, les œufs ne s'implantent que lorsque les conditions hormonales nécessaires sont réalisées. Selon les renseignements obtenus sur ce matériel, l'intervention de l'œstrogène est indispensable à la réalisation de l'ovo-implantation [2].

C'est à cette même conclusion qu'aboutissent les résultats des quelques expériences que nous avons effectuées par la méthode du transfert d'utérus à utérus.

Nous avons utilisé comme donneurs des animaux en gestation normale, des animaux castrés au 4e jour de la gestation et des animaux castrés au 4e jour et traités depuis par 5 mg de progestérone par jour.

Dans les conditions de nos expériences, lorsque les œufs sont prélevés au matin du 5e jour de la gestation, soit 96 h après la détection des spermatozoïdes, ils possèdent encore leur zone pellucide. Par contre, tous les blastocystes prélevés quelques heures plus tard sont démunis de cette zone.

Au matin du 6e jour, les blastocytes des animaux en gestation normale, tout en étant libres, présentent la forme allongée typique du stade prénidatoire, tandis que ceux des animaux castrés gardent leur aspect kystique.

Les blastocystes prélevés 5 à 16 jours après la castration se présentent sous la forme des kystes ovoïdes avec une large cavité délimitée par de nombreuses cellules trophoblastiques disposées en couche unicellulaire à la périphérie (voir photos).

Vingt-cinq rattes vierges, de 160 ± 20 g ont été castrées et traitées, 15 jours au moins après la castration, par 5 mg de progestérone par jour. Vers le 7e jour de ce traitement ces animaux ont servi comme hôtes. Les blastocystes, 3 à 5 par animal dans une goutte de Thyrode, ont été introduits dans l'utérus, à l'aide d'une pipette effilée, après extériorisation de l'une des cornes utérines par voie dorsolatérale. L'apport progestéronique a été continué à la dose de 5 ou de 10 mg par jour.

Les résultats obtenus sont les suivants :

1° 36 blastocystes prélevés au 5e ou 6e jour d'une gestation normale (test au bleu de Geigy positif) [2], déposés dans l'utérus des hôtes n'ont pas pu se nider avec le seul traitement progestéronique. Leur nidation a été effectuée dans 80 % des cas, 48 h après l'injection de 0,5 μg de 17-*b*-œstradiol, indépendemment du temps durant lequel ils sont restés à l'état libre (2 à 12 jours);

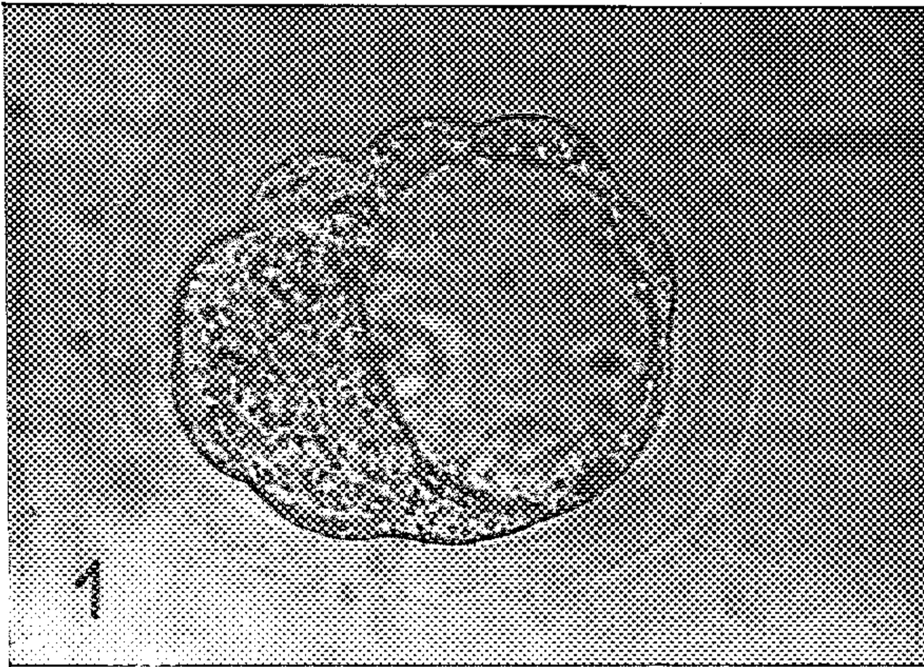


Fig. 1. — Blastocyste prélevé le matin du 5e jour.
Gestation normale.

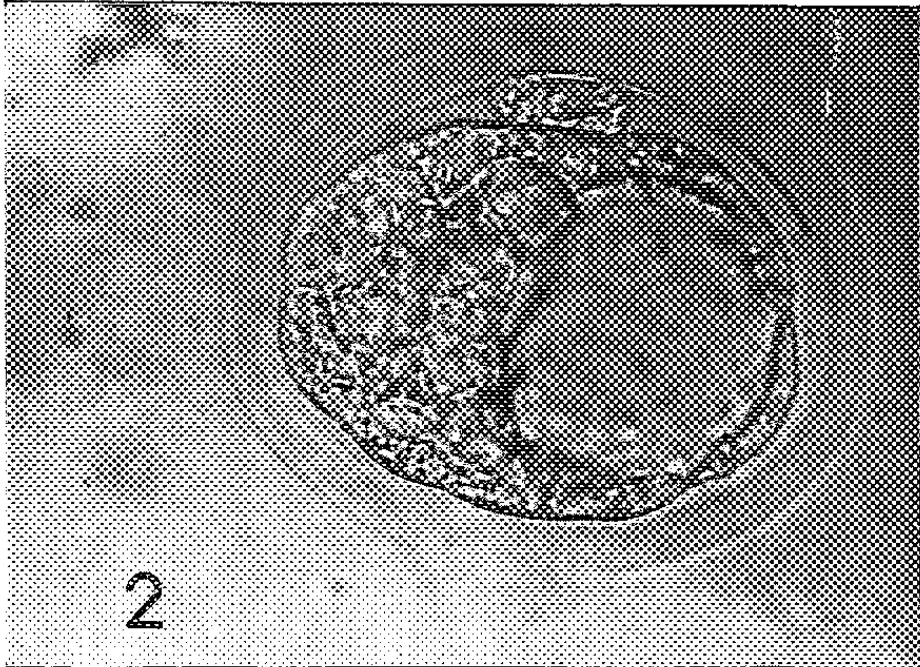


Fig. 2. — Matin du 5e jour.
Castration le 4e jour.

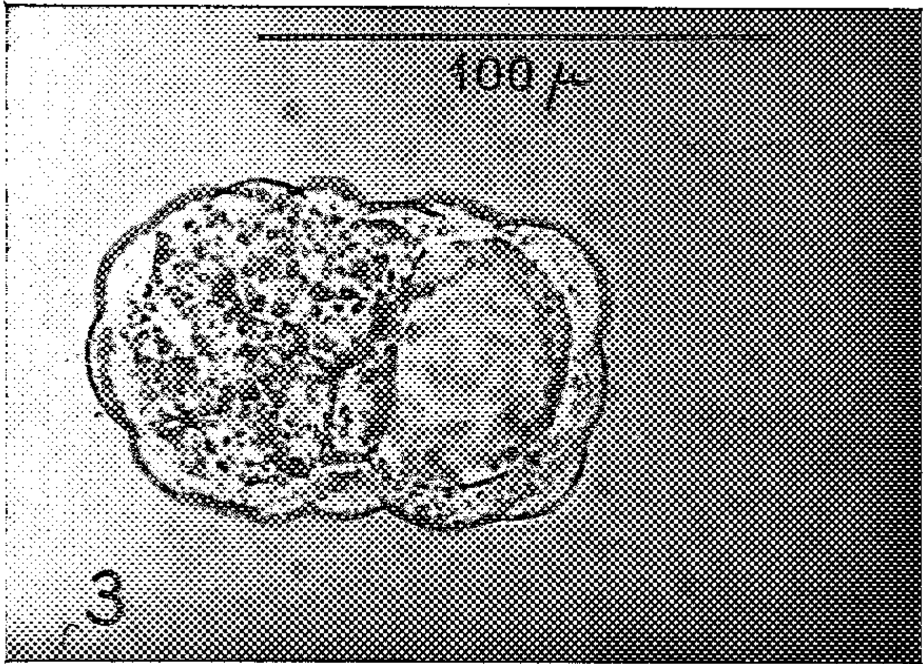


Fig. 3. — Soir du 5e jour.
Gestation normale.

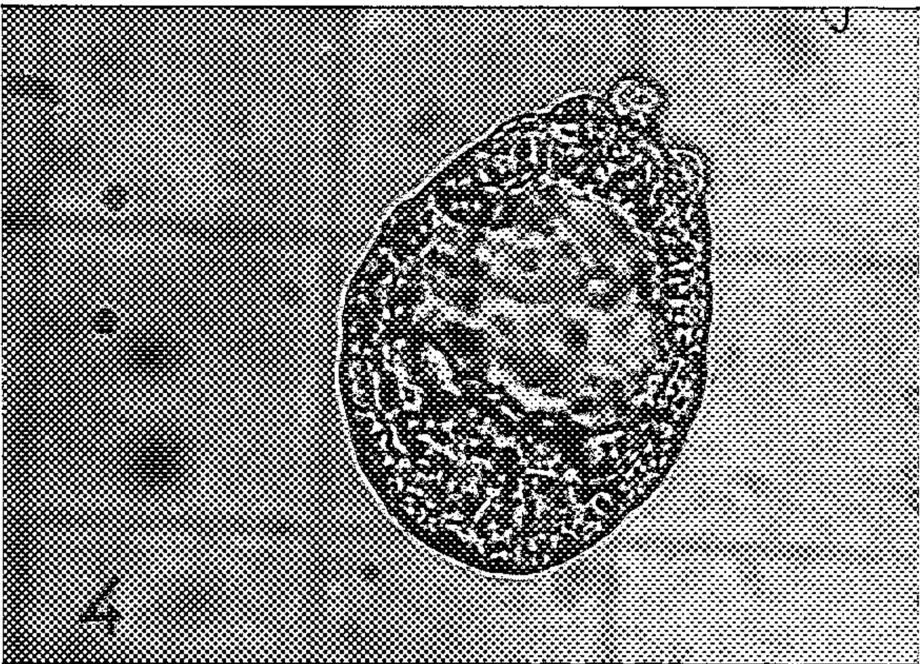


Fig. 4. — Matin du 6e jour.
Castration le 4e jour.

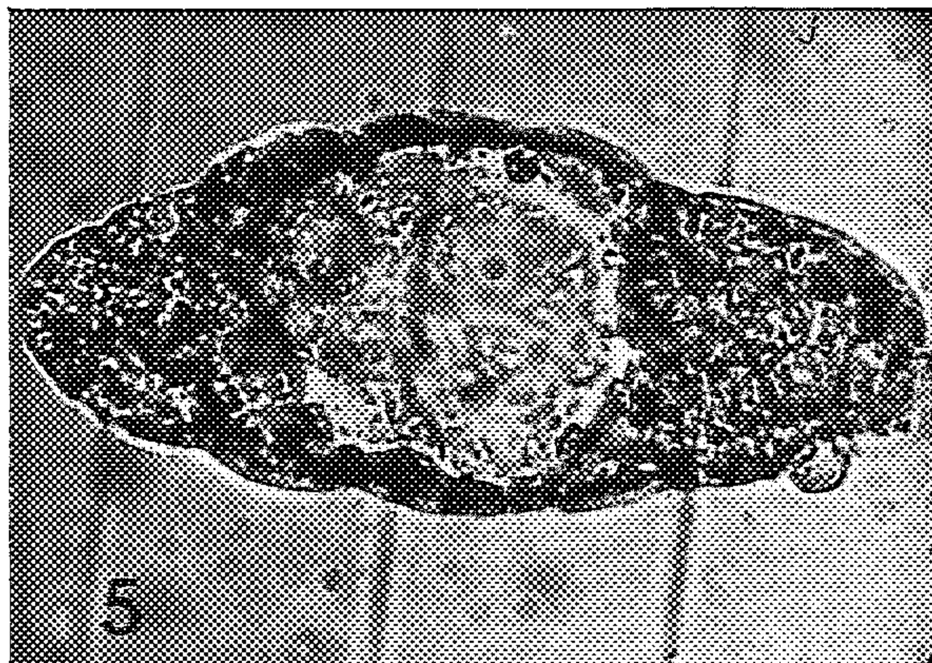


Fig. 5. — Matin du 6e jour.
Gestation normale.

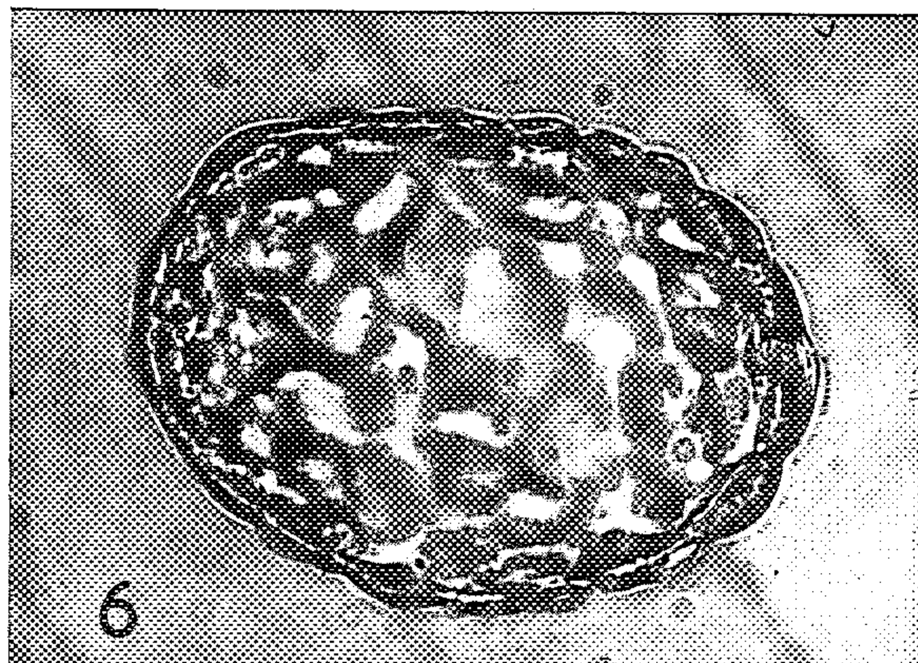


Fig. 6. — Blastocyste à l'état libre le 9e jour.
Castration le 4e jour.

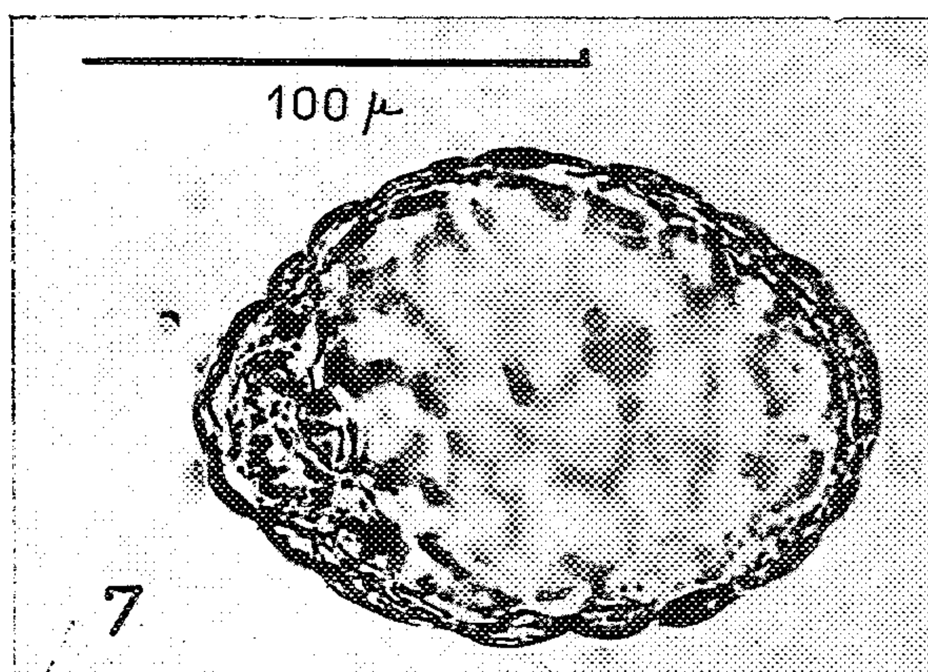


Fig. 7. — Blastocyste le 9e jour de la gestation.
Castration le 4e jour, 5 mg
de progestérone par jour.

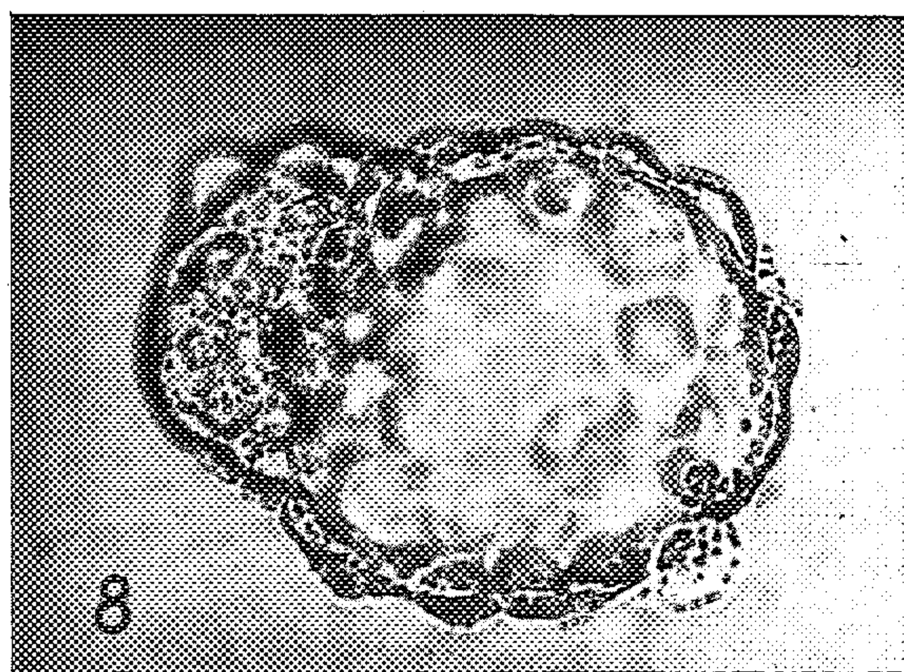


Fig. 8. — Blastocyste à l'état libre
le 20e jour de la gestation.
Castration le 4e jour, 5 mg de progestérone par jour.

2° 19 blastocystes provenants des animaux castrés au 4ᵉ jour de la gestation, prélevés de 2 à 5 jours après la castration et déposés dans l'utérus des hôtes n'ont pas pu se nider qu'après une injection d'œstradiol (0,5 μg) associée au traitement progestéronique;

3° 43 blastocystes, prélevés chez des animaux castrés au 4ᵉ jour de la gestation et traités depuis par 5 mg de progestérone par jour, recueillis 2 à 16 jours après la castration sont restés à l'état libre dans l'utérus des hôtes jusqu'à l'injection de 0,5 μg d'œstradiol.

On sait que l'endomètre des animaux castrés traités par la seule progestérone est peu sensible aux *stimuli* faibles ([3]), ([4]). C'est sur la sensibilité utérine que l'œstrogène doit surtout agir au cours de l'ovoimplantation. Sans exclure une action concomitante directe sur le blastocyste ([5]), on remarquera que les blastocystes prélevés au 6ᵉ jour d'une gestation normale ne s'implantent pas au contact d'un endomètre peu sensible. Ces blastocystes évolués devraient avoir déjà subi l'influence de la décharge œstrogénique supposée entre le 4ᵉ et le 5ᵉ jour de la gestation.

Il ressort de nos expériences que, quel que soit l'état physiologique des donneurs, l'âge des blastocystes ou le temps durant lequel ces derniers restent de nouveau à l'état libre, la nidation se réalise chez l'hôte seulement dans le cas où une faible dose d'œstrogène s'associe au traitement progestéronique.

(*) Séance du 27 mars 1961.

([1]) R. CANIVENC, M. LAFFARGUE et G. MAYER, *C. R. Soc. Biol.*, 150, 1956, p. 2208.

([2]) A. PSYCHOYOS, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 3073.

([3]) R. COURRIER et A. PSYCHOYOS, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2486.

([4]) A. PSYCHOYOS, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1515.

([5]) T. H. JOHNSON et M. C. SHELESNYAK, *J. Endocrinol.*, 17, 1958, p. 21.

(*Laboratoire de Morphologie Expérimentale et Endocrinologie, Collège de France.*)

BIOLOGIE. — *Étude expérimentale des relations intra-hypophysaires de nature nerveuse et vasculaire chez le Protoptère.* Note (*) de M. **René Godet**, présentée par M. Robert Courrier.

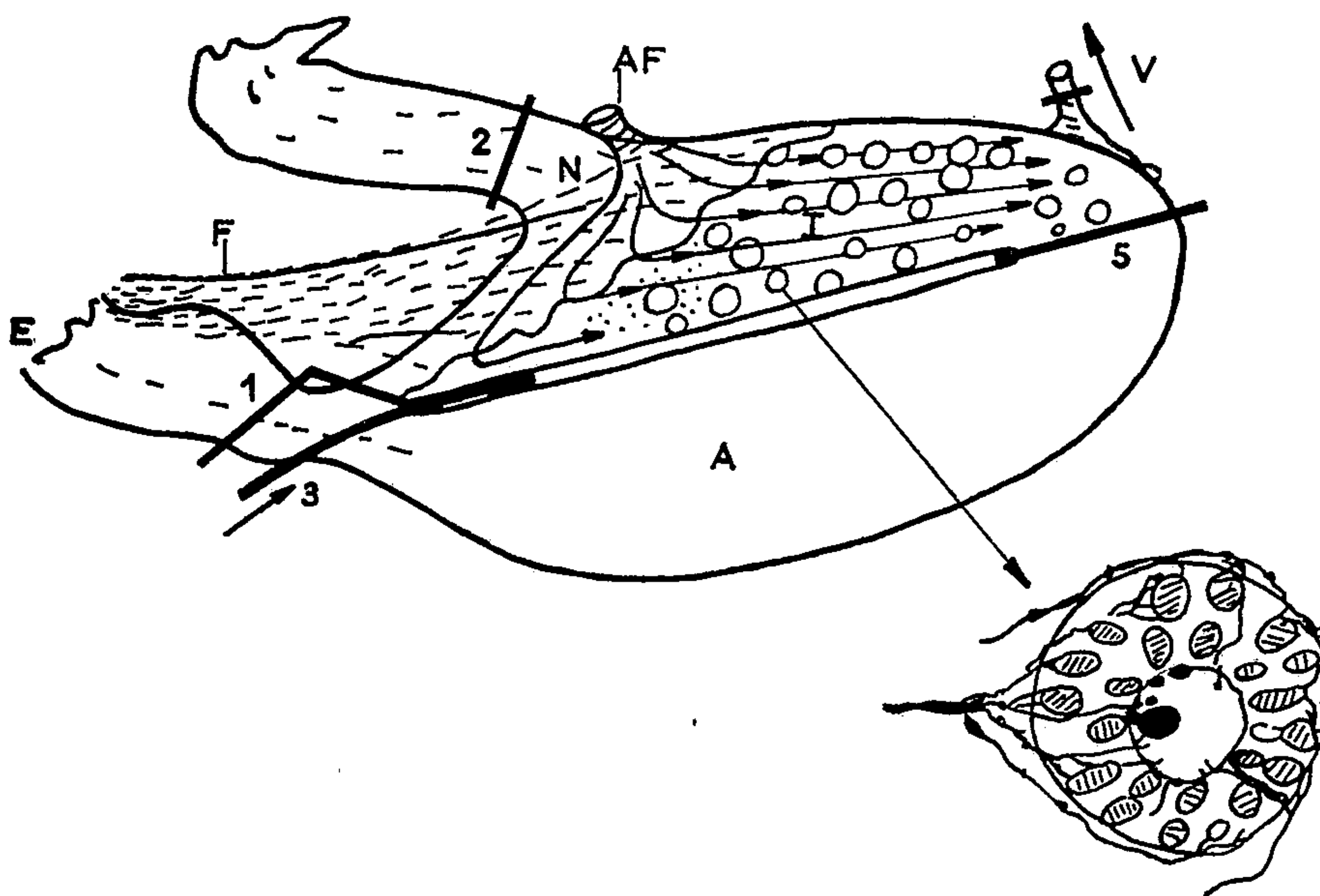
Chez les Protoptères que nous avons étudiés, l'hypophyse est constituée par les trois portions habituellement décrites chez les vertébrés supérieurs : neurhypophyse, portion intermédiaire, lobe antérieur ou principal. L'homologation a des structures connues chez les poissons téléostéens ([1]) complique le problème et ne se justifie aucunement.

De même la distinction d'une *pars tuberalis* ([2]) distincte du lobe antérieur correspond plutôt à une différenciation saisonnière en rapport avec le milieu qu'à une formation originale.

Des observations *in vivo* nous avaient permis de définir une vascularisation générale, mais nous nous devions d'apporter des preuves expérimentales, en nous limitant ici aux relations de la neurhypophyse avec la portion intermédiaire dans les domaines nerveux et vasculaires.

Techniques. — Nous avons réalisé un isolement plus ou moins complet de la région postérieure à la fente hypophysaire par des sections, des pincements, des ablations, et enfin l'introduction de plaques minces de polyéthylène selon la figure.

L'encéphale est après une semaine de vie, débité en coupes et traité par le réactif de Gomori ou la fuchsine paraldéhyde selon Gabe.



Coupe sagittale schématique de la région hypophysaire chez le Protoptère montrant la circulation et en bas l'innervation d'un follicule de la portion intermédiaire examinée après enlèvement de la région antérieure (A).

AF, artère afférente; E, éminence médiane; F, faisceau oblique optico-hypophysaire; N, neurhypophyse; V, veine efférente.

Au point de vue nerveux. — Nous avons suivi le faisceau optico-hypophysaire et montré qu'il abandonne l'éminence médiane très tôt pour se partager en deux faisceaux obliques parcourant latéralement la tige pituitaire avant d'aborder le pied de la neurhypophyse. Toutefois quelques éléments continuent en position médiane.

Les preuves sont apportées par la section 1 qui n'empêche pas le dépôt de neurosécrétion de gagner la neuhypophyse, et par le basculement en avant de l'hypophyse faisant une rupture en 2 et aboutissant au même résultat.

Ces expériences ont été complétées par l'introduction de lame de polyéthylène en 3.

A partir de la neurhypophyse, des fibres gagnent la région intermédiaire y formant un réseau complexe. Ceci est mis en évidence par l'ablation de la région antérieure créant une hypertrophie de la portion en place et une abondance de *neurosécrétions* colorables, soulignant admirablement le réseau de fibres sans faire appel aux imprégnations métalliques classiques.

Les fibres nerveuses pénètrent dans l'hypophyse intermédiaire, dans des interstices des follicules où elles forment un réseau abondant, dans les follicules même où elles paraissent optiquement formées de corbeilles périnucléaires. Tandis que d'autres fibres arrivent dans la cavité folliculaire où se trouvent des amas de neurosécrétions orientés permettant de définir une direction et un gradient de dépôt.

Au point de vue vasculaire. — Le pincement (4) ou la section complète du vaisseau, l'ablation de la partie antérieure (1-5), l'isolement de la région antérieure par lame de polyéthylène (3) permettent de définir une unité vasculaire de la région postérieure à la fente, le sang arrivant à la base de la neurhypophyse forme une patte d'oie et circule selon les flèches du schéma traversant entièrement la région intermédiaire avant de se rendre dans la veine efférente.

L'une des expériences les plus intéressantes a correspondu à une lésion de la veine efférente ayant déterminé l'hypertrophie vasculaire post-hypophysaire et le lessivage des neurosécrétions; celles-ci forment alors des dépôts *punctiformes* jalonnant un tracé conduisant de la neurhypophyse à la veine efférente en passant *par la région intermédiaire.*

En conclusion. — Chez le Protoptère, la région intermédiaire de l'hypophyse est complètement innervée à partir de la base neurhypophysaire.

Le sang de l'artère efférente au pied de la région postérieure traverse successivement la neurhypophyse et la portion intermédiaire pour rejoindre la veine efférente. Il y a autonomie vasculo-nerveuse de la région postérieure à la fente hypophysaire.

(*) Séance du 13 mars 1961.

(1) A. B. DAWSON, *Biol. Bull.*, woods hole 78, 1940, p. 275-282.

(2) K. C. WINGSTRAND, *Vidensk. Medol fra Dansk naturh. Foren*, Copenhague, 118, 1956, p. 193-210.

(*Chaire de Biologie animale, Faculté des Sciences, Dakar.*)

BIOLOGIE. — *Mise en évidence d'une influence parentale non génétique dans le déterminisme de la coloration chez le Phasme* Carausius morosus. Note (*) de Mme **Marie Raabe**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Il existe chez le Phasme une prédétermination maternelle de la coloration, qui peut se manifester à l'encontre de conditions de milieu et qui dépend des conditions de vie de la mère.

On sait que les Phasmides, et notamment *Carausius morosus*, existent sous une gamme assez étendue de colorations qui représentent souvent une bonne harmonisation de la couleur de l'Insecte à celle de son habitat. Mac Bride et Jackson [1] ont montré qu'il ne s'agit pas de caractères génétiques. Cependant j'ai observé fréquemment dans des élevages réalisés dans des conditions variées que l'adaptation des animaux à leur ambiance n'était pas absolument uniforme et qu'il y avait toujours un certain pourcentage d'individus qui semblaient présenter une difficulté à se mettre en harmonie avec le milieu, quel qu'il soit. Souvent assez prononcées chez les jeunes larves, ces dysharmonies de pigmentation s'atténuaient progressivement au cours de la croissance, et d'autant plus que les conditions de milieu présentaient un caractère impérieux.

Cette observation m'a incitée à rechercher si les conditions du développement embryonnaire, ou les conditions de vie parentale ne seraient pas à la base de ces différences. Les conditions ambiantes s'exerçant sur les œufs au cours de l'embryogenèse ne semblent guère avoir d'effet sur l'orientation future des larves; par contre, une influence maternelle importante a pu être mise en évidence.

Évolution comparée de la descendance de femelles vertes et de femelles noires dans des conditions favorisant fortement la genèse des pigments noirs :

Dans cette expérience la totalité du développement embryonnaire et larvaire des enfants issus de parents verts et noirs s'est déroulée dans les mêmes conditions de température et d'éclairement (25° et obscurité). Il s'agit de deux populations assez importantes comportant chacune 200 à 300 individus, éclos durant octobre et novembre 1960. A partir de ce moment la totalité des animaux des deux populations a été examinée périodiquement afin de déceler d'éventuelles différences dans le comportement chromatique.

On sait que la livrée de *Carausius* résulte de la présence en quantité variable de pigments noirs, jaune-rouge et vert. Les livrées fortement contrastées, noire, beige et verte correspondent respectivement à la présence presque exclusive de l'un des trois pigments; mais de nombreuses combinaisons de pigments peuvent exister d'où résultent par exemple les livrées beige-grise, gris-verte, brun-verte, vert-jaune. Les conditions maternelles de l'expérience conduisent à l'obtention, dans des proportions non négligeables, de ces catégories intermédiaires qui ont été rassemblées en groupes pour simplifier l'énoncé des résultats. Le groupe noir comporte des animaux noirs ou beige-gris; le groupe vert, les animaux vert pur et ceux comportant une quantité importante de pigment vert; le groupe intermédiaire, les Insectes associant des quantités importantes de pigment sombre et des quantités faibles ou très faibles de pigment vert.

Dans les conditions de température et d'éclairement de l'expérience, ce sont les animaux gris-noir qui représentent l'adaptation au milieu;

on observe cependant la présence d'animaux de livrées très différentes et l'on ne peut que les considérer comme plus ou moins réfractaires à l'harmonisation.

Dès le début de l'expérience, bien que tous les animaux aient à la naissance la même livrée grossièrement brune et que l'examen du vitellus n'ait pas décelé de différences entre les individus, on peut observer des divergences dans l'orientation de la couleur des larves. Celles-ci s'observent déjà à la fin du premier stade, certains Insectes prenant une coloration verte ou verdâtre alors que les autres s'orientent vers le brun foncé et le gris. Elles vont en s'accentuant au cours des stades suivants et présentent une ampleur bien différente dans les deux populations.

Dans la population issue de mères vertes la tendance au vert qui se manifeste au stade 2 chez 24 % des individus, s'amplifie pour atteindre son maximum aux stades 3 et 4 où plus de la moitié des animaux appartient au groupe vert, alors que chez les enfants de mères noires c'est seulement un animal sur dix qui manifeste une tendance au verdissement.

Évolution de la coloration des deux populations au cours des stades successifs.

	Parents verts.			Parents noirs.		
Couleur des descendants.....	Groupe noir.	Intermédiaire.	Groupe vert.	Groupe noir.	Intermédiaire.	Groupe noir.
Stade 2	56 %	20 %	24 %	77 %	8 %	15 %
» 3	44	5	51	68	11	21
» 4	37	-	63	86	3	11
» 5	59	5	36	90	7	3
» 6	69	11	20	98	-	2
» 7 = imago	83	7	10	99	-	1

Si l'on compare les pourcentages d'animaux vert pur la divergence entre les deux populations est encore plus nette. On obtient au quatrième stade, 57 % chez les enfants de verts contre 3 % chez les enfants de noirs.

L'apparition d'individus jaunes ou beiges est très rare, et ce qu'on peut appeler la tendance innée de certains animaux apparaît ici comme une tendance à la formation de pigment vert. Elle ne se manifeste pas chez tous les individus mais seulement chez certains d'entre eux et existe dans une certaine mesure même chez les enfants de noirs, mais elle est nettement plus marquée chez les enfants de parents verts.

En même temps que s'épanouit la tendance au vert, se développe l'influence opposée du milieu qui induit la formation de plus en plus importante de pigments noirs et transforme progressivement les animaux verts en intermédiaires vert-gris puis enfin en gris, en harmonie avec les conditions ambiantes. Ainsi on aboutit finalement aux nombres de 83 % d'animaux adaptés chez les enfants de verts et 99 % pour les enfants de noirs.

On peut dire en conclusion, que la jeune larve à sa naissance, porte une prédétermination parentale, non génétique, dépendant des conditions de vie de sa mère, qui interfère au cours de son développement avec les

facteurs de milieu. Les larves issues de parents verts sont nettement plus orientées vers le verdissement que les larves issues de parents noirs; mais il apparaît cependant que ces derniers aussi transmettent à certains de leurs descendants une préorientation au vert.

Les faits mis en évidence dans ce travail rappellent de façon frappante les phénomènes observés récemment sur les Acridiens ([2]), ([3]) (Albrecht) où les conditions de vie, grégaire ou solitaire, des parents, prédéterminent fortement l'évolution de la descendance tant au point de vue de la coloration qu'au point de vue de la vitesse de développement et de la fécondité. Des observations analogues ont été faites sur les Gryllides ([4]) (Chauvin). Par ailleurs une influence endocrine parentale a été montrée chez le *Bombyx* ([5]) (Fukuda) en ce qui concerne les modalités de développement de l'œuf. Il sera intéressant dans l'avenir de rechercher si les phénomènes observés chez le Phasme résultent d'une modification du fonctionnement endocrine des parents.

(*) Séance du 5 avril 1961.

(1) *Proc. Roy. Soc.*, B, 89, 1917.

(2) *J. Agric. Trop. Bot. Appl.*, 2, 1955, p. 109-192.

(3) *Bull. Biol.*, 4, 1959, p. 414-461.

(4) *J. Ins. Physiol.*, 2, 1958, p. 235-248.

(5) *Proc. Jap. Acad.*, 27, 1951, p. 582-586 et 672-677; 29, 1953, p. 381-384, 385-388 et 389-391.

(*Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences, Paris*).

BIOLOGIE. — *Influence de certains produits insecticides utilisés en traitement de la Vigne sur la multiplication de* Panonychus ulmi *Koch* (*Acarien* tetranychidæ). Note de M. **Francis Chaboussou**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Deux traitements appliqués à des vignes les 24 mai et 6 juillet, comme dans le cas de la lutte contre la première et la deuxième générations de l'Eudémis, ont entraîné sur les parcelles du carré latin traitées au DDT, au sevin et au parathion, des augmentations de populations de *Panonychus ulmi* Kock statistiquement significatives. Par ailleurs, les relevés concernant les Typhlodromes, seuls prédateurs observés, montrent que l'éventuelle destruction de ceux-ci par les produits ne saurait être la cause de ces multiplications.

Notre expérimentation conduite sur Vigne en plein champ en 1960 avait un double but :

1° l'étude de l'influence de divers produits insecticides sur les niveaux de populations de *Panonychus ulmi*;

2° l'éventuelle mise en évidence de certaines modifications d'ordre biochimique pouvant être entraînées dans les tissus foliaires par l'action de ces produits.

Dans une troisième Communication enfin, nous examinons les corrélations susceptibles d'exister entre ces deux catégories de phénomènes.

Le vignoble expérimental situé à Margaux (Médoc), uniquement complanté en Merlot, présentait une superficie d'environ 120 a. Les produits utilisés ont été les suivants :

— le 2.2-bis-parachlorophényl-1.1.1-trichloréthane ou DDT (100 g PA/hl);

— le diéthyl-4-nitrophénylthiophosphate ou parathion éthylé (20 g PA/hl

— le phosphate de diméthyl-2-carbométhoxy-1-méthylvinyl ou phosdrine (40 g PA/hl);

— le 1-naphthyl-N-méthylcarbamate ou sevin (100 g);

— un soufre micronisé contenant 80 % de soufre à l'état libre (500 g pour le 1er traitement, 300 g pour le 2e).

Alors que le DDT, le parathion éthylé et la phosdrine se présentaient sous forme d'émulsions, le sevin et le soufre ont été utilisés en poudre mouillable.

Les essais ont été conduits en carré latin comportant six répétitions soit 36 parcelles.

Les deux traitements effectués : le 24 mai et le 6 juillet correspondaient respectivement aux époques des interventions contre la première et la deuxième générations des chenilles de l'Eudémis (*Lobesia botrana* Schiff). Ces pulvérisations ont été soigneusement exécutées au moyen d'appareils à dos du type « Pulvorex », donnant 5 à 6 kg de pression, et à raison de 750 l/ha.

Pour chaque relevé : à raison de deux par cep, 12 feuilles ont été prélevées par parcelle sur les rameaux fructifères et au niveau présentant pour chaque date, le maximum de pullulation déterminé grâce à un dénombrement préalable. Le niveau I désignant la feuille proximale, les prélèvements ont été effectués au niveau II le 15 juin, et au niveau IV les 6 et 25 juillet et 5 septembre.

Les dénombrements des œufs et des formes libres ont été effectués au laboratoire sous la loupe binoculaire. Ils ont eu lieu respectivement les 24 mai (après traitement), 15 juin, 6 juillet (avant traitement), 25 juillet et 5 septembre.

Or les éclosions des œufs d'hiver ayant été notées fin avril et la ponte de la première génération fin mai-courant juin, c'est donc sur cette dernière que les produits utilisés au cours de traitement du 24 mai ont pu montrer leurs répercussions, alors que le traitement du 6 juillet a exercé ses effets sur la ponte de la deuxième génération.

Nous indiquerons enfin que par suite des mauvaises conditions climatiques ayant régné à partir du mois de juillet, on n'a finalement enregistré que quatre générations : la 3e s'étant dévelopée en août et la 4e en septembre.

Bref, par suite de ces circonstances, les résultats les plus intéressants concernent les répercussions du traitement du 24 mai et telles que les font ressortir les comptages du 15 juin et du 6 juillet (avant traitement). Or, l'étude statistique des résultats du 6 juillet, ainsi que du 5 septembre par la méthode de l'analyse de la variance, indique que les augmentations de populations de *P. ulmi* des parcelles traitées par rapport aux témoins sont significatives au seuil de 1 %.

Par ailleurs, on doit aussi noter de sensibles différences de populations selon les produits et provenant principalement de l'importance de la ponte. Par rapport au nombre d'œufs relevé sur les parcelles témoins, on enregistre en effet le 6 juillet, les coefficients de multiplication suivants; 5,5 pour le sevin, 3,7 pour le parathion, 2,2 pour le DDT et la phosdrine, 1,8 pour le soufre mouillable.

Cependant, le nombre d'œufs pondus sur les parcelles traitées au DDT est en progression constante et se trouve finalement, le 5 septembre, supérieur à celui enregistré sur les parcelles traitées au parathion et au sevin.

Le 5 septembre : les produits pouvaient être classés finalement en deux catégories : parathion, DDT et sevin ayant provoqué des pullulations du triple environ de celles enregistrées avec la phosdrine et le soufre mouillable ces derniers produits ayant finalement donné des populations du même ordre que celles notées sur témoins.

Or jusqu'ici, l'explication classique concernant les pullulations de Tétranyques enregistrées à la suite de traitements insecticides résidait dans la destruction supposée de leurs ennemis naturels et en particulier

des Typhlodromes. Aussi, avons-nous eu soin de relever, au cours de nos six séries de comptages les Typhlodromes présents, ces derniers ayant été effectivement les seuls prédateurs observés. Le tableau I donne le détail des notations.

TABLEAU I.

Typhlodromes observés sur les 72 feuilles examinées pour l'ensemble des six parcelles.

Dates d'observations.	DDT.	Parathion.	Soufre mouillable.	Phosdrine.	Sevin.	Témoins.
11 mai (108 feuilles)...........	4	8	7	8	11	0
24 » (après traitement)......	3	1	3	3	3	5
15 juin.......................	3	0	9	0	0	3
6 juillet (avant traitement).....	6	3	12	4	6	11
25 »	3	3	3	3	1	10
5 septembre..................	39	13	11	7	5	8

Comme on peut le constater : les Typhlodromes étaient en très faible nombre, et d'ailleurs du même ordre dans les parcelles traitées et témoins. Ils n'ont donc pu présenter aucune véritable efficacité dans la limitation du Tétranyque. Nos observations confirment donc à cet égard celles de Chant [1], ce dernier ayant montré que, dans le Sud de l'Angleterre, les Typhlodromes et notamment *Typhlodromus pyri* Scheuten, ne pouvaient, pour diverses raisons, et en particulier par suite de leur régime omnivore, jouer un rôle efficace dans la limitation de *P. ulmi* sur Pommier. Sur Vigne et dans le cas qui nous occupe, il paraît en être exactement de même à l'égard de la même espèce de Tétranyque.

Par contre, on est en droit de se demander dans quelle mesure la fécondité de *P. ulmi* pourrait être en corrélation avec certaines modifications biochimiques, d'ordre élémentaire, telle que l'élévation du taux d'azote protéique enregistrée dans les tissus foliaires, à la suite de ces mêmes traitements.

(1) D. A. CHANT, *Phytoséiides Mites*, Belleville, Ontario, 1959, 164 pages.

(*Station de Zoologie agricole du Sud-Ouest, I. N. R. A., Pont-de-la-Maye, Gironde.*)

BIOLOGIE. — *Absence du pouvoir d'inhibition de la phérormone* I *sur le développement ovarien des jeunes ouvrières d'Abeilles.* Note de Mlle **Janine Pain**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les travaux de Pain (1), (2), (3) et de Chauvin (4), ont mis en valeur des notions sans lesquelles les discussions concernant l'hormonologie chez les Abeilles se heurtent à des difficultés supplémentaires. L'usage périmé de corps impurs ne pourrait conduire maintenant qu'à des résultats imprécis n'offrant pas la rigueur scientifique qu'on est en droit d'exiger de toute recherche de ce genre exécutée en 1961.

Nous rappelons à ce sujet que la phérormone des reines d'Abeilles est un complexe de plusieurs substances; la phérormone I, inhibitrice de la construction des cellules royales et la phérormone II, partie odorante et volatile de la phérormone totale; la réunion des deux, reconstituant l'odeur « attractive » de la reine.

A. *Inhibition de la construction des cellules royales.* — La phérormone I répond à la formule $CH_3—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—(CH_2)_5—CH=CH—COOH$, forme trans (5), (6), (7), (8). *Elle n'est pas attractive* comme Barbier et Pain (9) puis Butler (10) l'ont démontré. Mais lorsqu'elle est *ingérée* par les Abeilles suivant le test de Butler, *qui ne nécessite pas une attractivité de la substance* (puisqu'elle est offerte mélangée avec du sirop de sucre sur des ouvrières mortes, ou additionnée à l'eau pure d'un nourrisseur), il s'ensuit *une inhibition de la construction des cellules royales.*

La forme cis obtenue par synthèse par Barbier (11), présente les mêmes particularités que la forme trans : non attractive mais inhibitrice de la construction des cellules royales à la dose de 200 μg dans une population de 250 ouvrières.

Signalons que le mélange des formes cis + trans déposé sur papier filtre n'attire pas de jeunes ouvrières.

B. *Inhibition de l'ovogenèse.* — Le problème de *l'inhibition du développement de l'ovaire* est plus complexe. Butler (12) montra l'efficacité des extraits royaux totaux lorsqu'ils sont offerts dans la nourriture ou sur le corps d'ouvrières mortes. Selon cette deuxième méthode, il obtint aussi en 1959 (13) une inhibition des ovaires en utilisant le contenu des glandes mandibulaires de reines fécondes. *Il ne signale nulle part que l'acide céto-9 décène-2-trans oïque* (inhibiteur de la construction des cellules royales) *est inhibiteur de la formation des œufs dans les ovaires des ouvrières.*

Pain (Mémoire de thèse en cours d'impression) utilisant l'acide trans (obtenu par synthèse) n'a jamais pu inhiber l'ovaire après ingestion (0,3

et 5 mg dans 1,5 g de pollen) ou présentation sur le corps d'ouvrières mortes (0,3, 0,6 et 0,8 mg offert chaque jour pendant 10 jours).

Avec le même acide forme cis, les résultats sont également négatifs après ingestion à la dose de 5,5 mg dans 2 g de pollen ou présentation sur deux ouvrières mortes (0,5 mg/jour).

En revanche, l'inhibition est réalisée par la technique propre à Pain (présentation sur du papier filtre d'extraits royaux bruts ou purifiés : phérormone I, associée à la phérormone II).

Ainsi donc, il apparaît que l'inhibition de la construction des cellules royales peut se produire à la suite d'ingestion du corps actif tandis que l'inhibition ovarienne paraît exiger une excitation périphérique à point de départ sensoriel : rôle actif des antennes lors de la reconnaissance des papiers attractifs [11].

Ceci confirme nos premiers résultats [1] à savoir que lorsque les contacts antennaires et les échanges trophiques ne sont pas possibles à cause de la présence d'obstacles empêchant l'accès au corps de la reine ou à un support imbibé d'extraits royaux attractifs, les ovaires des ouvrières ne sont pas inhibés et forment des œufs.

(1) J. PAIN : *a. Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1869; *b. Comptes rendus*, 240, 1955, p. 670; *c. Ins. Soc.*, 2, n° 1, 1955, p. 35-43; *d. Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1080; *e. Experientia*, 12, 1956, p. 354-357; *f. Ins. Soc.*, 3, n° 1, 1956, p. 199-202; *g. Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3211; *h.* 11e *Cong. Int. Entom., Vienne*, 1960 (sous presse).

(2) J. PAIN et M. BARBIER, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1126.

(3) J. PAIN, M. F. HUGEL et M. BARBIER, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1046.

(4) R. CHAUVIN, *Ann. Abeille*, 3, 1960, p. 185-197.

(5) M. BARBIER et E. LEDERER, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4467.

(6) M. BARBIER, E. LEDERER et T. NOMURA, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1133.

(7) C. G. BUTLER, R. K. CALLOW et N. C. JOHNSTON, *Nature*, 184, 1959, p. 1871.

(8) R. K. CALLOW et N. C. JOHNSTON, *Bee world*, 41, n° 6, 1960, p. 152.

(9) M. BARBIER et J. PAIN, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3740.

(10) C. G. BUTLER, *Experientia*, 16, 1960, p. 424-426.

(11) M. Barbier, Institut de chimie des substances naturelles, Gif-sur-Yvette (Seine-et-Oise) avec qui nous collaborons, nous a fourni les produits de synthèse.

(12) C. G. BUTLER, *Experientia*, 13, 1957, p. 256-257.

(13) C. G. BUTLER, *Proc. R. Ent. Soc. Lond.*, A, 34, 1959, p. 137-138.

(14) R. CHAUVIN et J. PAIN, *Experientia*, 12, 1956, p. 354.

(*Station de Recherches apicoles. I. N. R. A., Bures-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

BIOLOGIE. — *Glande androgène, cycle spermatogénétique et caractères sexuels temporaires mâles chez* Cyathura carinata *Kröyer* (*Crustacé Isopode Anthuridé*). Note (*) de MM. **Jean-Jacques Legrand** et **Pierre Juchault**, transmise par M. Albert Vandel.

Les caractères sexuels mâles de *Cyathura carinata* portant sur le fouet antennulaire et la différenciation d'un *appendix masculina* sur la deuxième paire de pléopodes constituent des caractères sexuels temporaires dont la réapparition coïncide avec une reprise d'activité de la spermatogénèse.

Chez *Cyathura carinata* la gonade s'étend du 3e au 7e segment thoracique. Elle est constituée par deux utricules testiculaires ovoïdes situés dans les 3e et 4e segments; elle se prolonge par une vésicule séminale et se termine par un canal déférent qui décrit un coude avant de déboucher par un simple orifice, sans apophyse génitale, dans la partie médiane de la face ventrale du 7e segment. Dans le 5e segment existe un filament cellulaire qui s'insère du côté externe de la vésicule séminale et se prolonge vers la face ventrale en direction de la base d'insertion du 5e péréiopode. Ce filament mesure de 250 à 300 μ de long et 50 à 65 μ de large. Il est constitué par de nombreuses cellules à petit noyau arrondi de 2 à 5 μ de diamètre, très riche en chromatine et dont le cytoplasme, riche en acide ribonucléique, se colore fortement par la gallocyanine. Une membrane conjonctive à rares noyaux pariétaux constitue l'enveloppe de ce filament. La structure et les caractères histologiques de cet amas sont analogues à ceux d'une glande androgène. Il peut être comparé au filament androgène que nous avons décrit dans le 5e segment de *Sphæroma serratum* ([1]) et des Oniscoïdes de la série Tylienne ([2]).

Dans une Note récente ([3]) sur la redescription et la discussion systématique de *Cyathura carinata*, Cléret a étudié le dimorphisme sexuel de cette espèce, qui consiste principalement chez le mâle en la présence d'une ou de deux demi-couronnes de soies en « brosse » sur le fouet antennulaire et en la différenciation d'un *appendix masculina* sur le bord interne de l'endopodite de la deuxième paire de pléopodes. Cleret signale également que ces caractères sexuels secondaires « apparaissent en une seule fois au moment de la reproduction. En dehors de cette période, les individus des deux sexes sont semblables et ont tous les caractères de la ♀ ». Nous avons cependant constaté, chez quelques jeunes individus mâles possédant déjà un *appendix masculina*, l'absence de demi-couronnes de soies sur le fouet antennulaire. Par ailleurs, cet auteur ne précise pas s'il s'agit d'une disparition définitive ou temporaire.

Nous avons récolté dans l'île de Ré (Charente-Maritime) en mai et juin 1960, des individus mâles présentant des *appendix masculina*. Par

contre des individus récoltés à Roscoff au début de septembre 1960 ne présentaient pas d'*appendix*. Il en était de même pour des individus récoltés dans la même station en février 1961. Ces derniers individus mis en élevage à cette date, ont effectué une mue au début du mois de mars. Nous avons vu apparaître à cette mue, chez tous les mâles de taille adulte un *appendix masculina* et des demi-couronnes de soies en brosse au fouet antennulaire. Ces résultats montrent que ces différenciations constituent des caractères sexuels temporaires. Cette mue de maturation sexuelle coïncide par ailleurs avec une phase active du cycle spermatogénétique. L'étude histologique de la gonade effectuée chez des individus fixés en décembre a montré en effet un arrêt de la spermatogenèse. Les utricules testiculaires ne renferment que de rares spermatogonies et spermatocytes. Nous n'avons pas pu déceler la présence de spermatides qui indiqueraient une activité spermatogénétique. Certains utricules contiennent des spermatozoïdes provenant vraisemblablement d'un cycle précédent. D'autres, par contre, en sont totalement dépourvus. Au contraire chez un individu qui vient de présenter une mue de maturation sexuelle, les utricules sont remplis de spermatogonies, de spermatocytes, de spermatides et de spermatozoïdes, témoignant d'une spermatogenèse active.

Alors que chez les Crustacées dont les ♀ incubent leurs œufs, la correspondance entre cycle ovarien et différenciation sexuelle temporaire externe (oostégites ou soies ovigères) est classique, la correspondance entre cycle spermatogénétique et caractères sexuels secondaires temporaires, bien connue chez les Batraciens et les Poissons, n'avait pas encore été, à notre connaissance, signalée chez des Crustacés. La seule hypothèse concernant l'existence d'un caractère sexuel temporaire mâle a été émise par Dollfus (4), chez certaines *Philoscia* et notamment *Halophiloscia couchii*, en ce qui concerne l'élargissement du propodos et du carpos de la deuxième paire de péréiopodes. Elle s'est révélée inexacte : l'élevage de mâles adultes, d'une saison de reproduction à une autre, nous a montré que ces caractères ne disparaissent pas. La différenciation des péréiopodes étant plus tardive que celle des pléopodes, Dollfus a dû observer des mâles à des stades variés de leur différenciation sexuelle.

La disparition des caractères mâles chez les espèces à hermaphrodisme protérandrique est due comme l'ont montré Mme Charniaux-Cotton (5) chez *Lysmata seticaudata* et Carlisle (6) chez *Pandalus borealis* à une régression de la glande androgène. Chez *Cyathura carinata* nous n'avons pas pu mettre en évidence de modifications histologiques de cette glande. Il est possible que, comme chez les ♂ de Vertébrés à caractères sexuels secondaires temporaires, une hormone gonadotrope agissant sur la glande androgène soit nécessaire pour déclencher la sécrétion de cette dernière. Seule l'expérimentation en cours permettra de montrer le rôle joué par ces différents organes endocrines.

(*) Séance du 27 mars 1961.

(1) J. J. LEGRAND et P. JUCHAULT, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3401.

(2) J. J. LEGRAND et P. JUCHAULT, *C. R. Soc. Biol.*, 154, n° 3, 1960, p. 676.

(3) J. J. CLÉRET, *Cah. Biol. Mar.*, 1, 1960, p. 433-452.

(4) A. DOLLFUS, *Bull. Soc. Études Scientifiques Paris*, 12, 1890.

(5) H. CHARNIAUX-COTTON, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1665.

(6) D. B. CARLISLE, *J. Mar. Biol. Ass. U. K.*, 38, 1959, p. 381-394.

(*Institut de Zoologie, Faculté des Sciences, Poitiers, Vienne.*)

BIOCHIMIE THÉORIQUE. — *Recherches théoriques sur l'anisotropie diamagnétique des molécules conjuguées d'intérêt biologique.* Note (*) de MM. **Alain Veillard, Bernard Pullman** et **Gaston Berthier**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous avons utilisé la méthode des orbitales moléculaires pour la détermination théorique de l'anisotropie diamagnétique des principales substances conjuguées d'intérêt biologique : les purines et les pyrimidines des acides nucléiques ainsi que leurs précurseurs dans la synthèse *de novo* de ces acides et les produits de leur métabolisme, les acides aminés des protéines, les noyaux des ptéridines et des flavines, etc. Les procédés employés dans ces calculs représentent une extension aux systèmes hétéroatomiques des méthodes que nous avons utilisées antérieurement dans nos travaux sur l'anisotropie diamagnétique des systèmes hydrocarbonés [1], [2]. Rappelons que l'anisotropie théorique est définie par $\Delta\chi = 2\sum_{occ}(d^2K/dH^2)\,\beta$.

Les résultats sont présentés dans le tableau. Les anisotropies sont exprimées, comme cela est usuel, par rapport à celle du benzène.

Composé.	$\frac{\Delta\chi}{\Delta\chi_{benz}}$.	Composé.	$\frac{\Delta\chi}{\Delta\chi_{benz}}$.
Adénine	1,120	Paire adénine-thymine	1,098
Guanine	0,617	» guanine-cytosine	0,827
Hypoxanthine	0,704	Imidazole	0,385
Xanthine	0,436	Indole	1,597
Acide urique	0,240	Ptéridine	1,976
Cytosine	0,283	2-amino-4-hydroxyptéridine	1,093
Uracile	0,107	Riboflavine	1,660
Acide orotique	0,102	» réduite	0,103
» barbiturique	−0,008		

L'examen de ces données suggère les commentaires essentiels suivants :

1. L'anisotropie diamagnétique des bases puriques est dans l'ensemble supérieure à celle des bases pyrimidiques. Celle des bases présentes dans les acides nucléiques ou éventuellement de leurs précurseurs est nettement supérieure à celle des produits de leur dégradation métabolique. On remarque en particulier que l'adénine possède l'anisotropie la plus élevée parmi toutes ces bases.

2. La comparaison des valeurs de l'anisotropie diamagnétique des bases puriques et pyrimidiques avec les valeurs de leurs énergies de résonance [3] montre un parallélisme complet entre ces deux grandeurs. Étant donné le parallélisme qui existe, d'autre part, entre les valeurs des énergies de résonance de ces bases et leur résistance aux effets des radiations ionisantes et ultraviolettes [3], le même parallélisme se retrouve, en accord avec une suggestion de Duchesne [4], entre cette résistance et les valeurs de l'anisotropie diamagnétique.

3. L'anisotropie des paires complémentaires purine-pyrimidine est inférieure à la somme des anisotropies des composantes.

4. Parmi les amino-acides des protéines, c'est le tryptophane (représenté par l'indole) qui doit avoir la plus grande anisotropie. La plus faible doit être celle de l'histidine (représentée par l'imidazole). L'anisotropie de la phénylalanine et de la tyrosine ne doivent pas différer beaucoup de celle du benzène.

5. La réduction de la riboflavine s'accompagne d'une diminution extrêmement forte de l'anisotropie. Comme un phénomène analogue doit sans aucun doute caractériser également la réduction du DPN^+ en DPNH (dans lequel la résonance du cycle est, à l'hyperconjugaison du groupe CH_2 près, rompue) on peut en conclure que le fonctionnement des coenzymes d'oxydoréduction s'accompagne de très fortes variations de leur anisotropie, la valeur relativement élevée de l'anisotropie de la forme oxydée disparaissant presque totalement dans la forme réduite.

6. Le calcul indique une dépréciation de l'anisotropie, au lieu de l'exaltation usuelle, pour l'acide barbiturique. La valeur est dans ce cas très faible et par conséquent son signe est sans grande signification. Rappelons toutefois à ce sujet que, comme nous l'avons montré (1), (2), l'existence d'une dépréciation de l'anisotropie sous l'effet de la conjugaison est possible.

Nous nous proposons d'effectuer des vérifications expérimentales de ces diverses prédictions théoriques.

(*) Séance du 27 mars 1961.

(1) B. PULLMAN et A. PULLMAN, *Les théories électroniques de la Chimie organique*, Masson, Paris, 1952.

(2) M. MAYOT, G. BERTHIER et B. PULLMAN, *J. Phys. Rad.*, 12, 1951, p. 652, 717; G. BERTHIER, M. MAYOT, A. PULLMAN et B. PULLMAN, *ibid.*, 13, 1952, p. 15.

(3) B. PULLMAN et A. PULLMAN dans *Comparative Effects of Radiation* (M. Burton, J. S. Kirby-Smith et J. L. Magee, édit.), John Wiley and Sons, New York, 1960, p. 105.

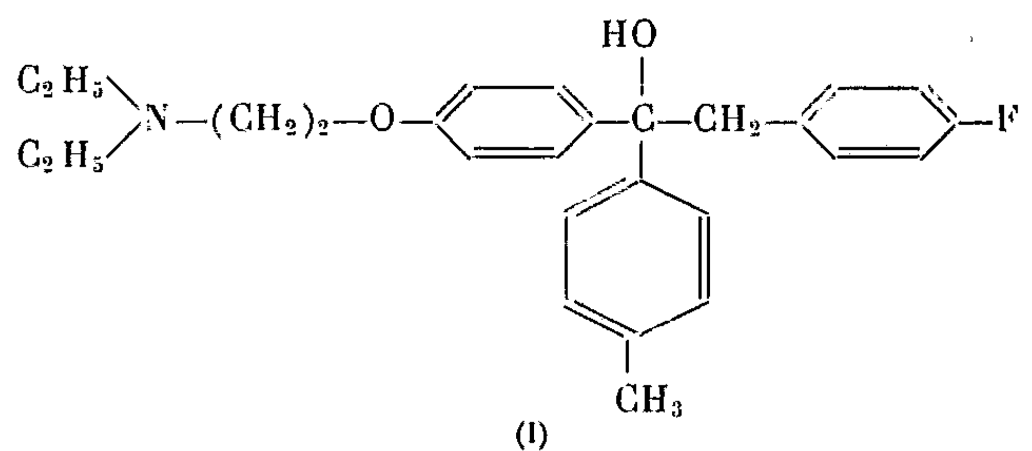
(4) J. DUCHESNE, *Archives des Sciences*, 10, 1957, p. 257. *Voir* aussi B. PULLMAN dans *Applications à la Biochimie et à la Chimie structurale de la Spectroscopie des Radiofréquences*, Académie Royale de Belgique (sous presse).

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Synthèse et propriétés biologiques d'un analogue fluoré du triparanol.* Note de MM. **Nguyen P. Buu-Hoï, Pierre Jacquignon, Florian Delbarre, France-Germain Richet** et **François Périn**, présentée par M. Marcel Delépine.

On décrit la synthèse et les propriétés physiques, chimiques et biologiques d'un analogue fluoré du triparanol, le *p*-fluorobenzyl *p*-tolyl-[*p*-(β-diéthylaminoéthoxy) phényl] carbinol. Tout comme le triparanol lui-même, ce nouveau composé est un inhibiteur de la synthèse du cholestérol chez l'Homme.

On sait que le triparanol, ou *p*-chlorobenzyl *p*-tolyl-[*p*-(β-diéthylamino-éthoxy) phényl] carbinol, est un inhibiteur actif de la biogenèse du cholestérol chez les Mammifères, arrêtant la conversion du desmocholestérol en cholestérol lui-même; de ce fait, le triparanol a reçu des applications thérapeutiques en tant qu'agent hypocholestérolémiant.

Comme il nous a paru peu probable que ces propriétés dépendent de la présence de l'atome de chlore dans la molécule, nous avons pensé à préparer et à étudier un analogue fluoré de ce corps, le *p*-fluorobenzyl *p*-tolyl-[*p*-(β-diéthylaminoéthoxy) phényl] carbinol (I).

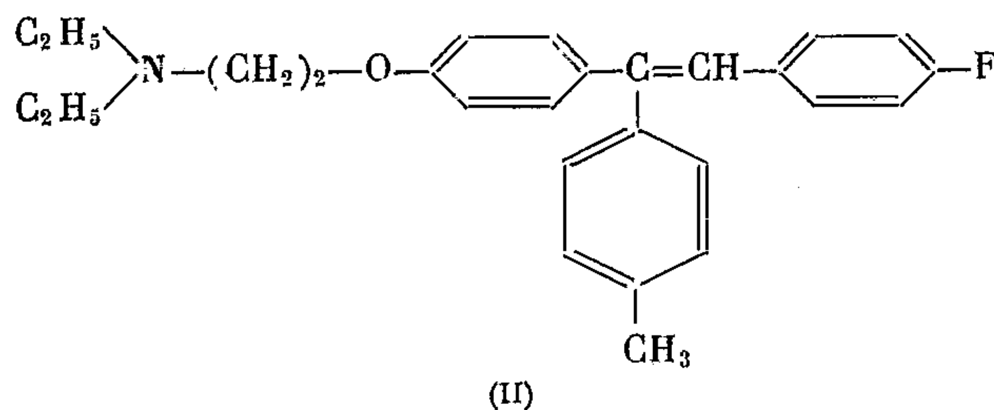


(I)

La synthèse de ce composé a été réalisée d'après un schéma analogue à celui qu'Allen et ses collaborateurs [1] ont utilisé pour la préparation du triparanol.

Technique. — A une solution éthérée de chlorure de *p*-fluorobenzylmagnésium préparée à partir de 4 g de magnésium et de 17,2 g de chlorure de *p*-fluorobenzyle dans 300 ml d'éther anhydre, on ajoute par petites portions sous agitation et en refroidissant, une solution de 30 g de *p*-méthyl-*p'*-(β-diéthylaminoéthoxy) benzophénone (cette cétone est une huile visqueuse jaune pâle, $É_{22}$ 263-264°) dans 100 ml d'éther. On termine la réaction par un chauffage au reflux au bain-marie pendant 15 mn; après refroidissement, on décompose par une solution glacée de chlorure d'ammonium dans l'eau, recueille la couche éthérée, la lave à l'eau, la dessèche sur du carbonate de potassium, et évapore l'éther sous vide. Le résidu cristallise partiellement, et, après recristallisation du solide ainsi obtenu dans l'isopropanol, on aboutit au composé (I), qui se présente sous la forme de paillettes incolores, F 104° ($C_{27}H_{32}O_2NF$, calculé %, C 76,9; H 7,6; N 3,3; trouvé %, C 76,6; H 7,5; N 3,1). Parfois, le produit de la réaction ne cristallise pas, et l'on doit alors le soumettre à la distillation sous haut vide, opération qui ne provoque pratiquement pas de déshydratation notable du carbinol, et qui fournit une huile jaune pâle, visqueuse, $É_{0,1}$ 201-202°; $n_D^{15,8}$ 1,5941; bien que cette huile ne cristallise pas, l'analyse montre qu'elle est constituée essentiellement par du carbinol (trouvé %, C 76,4; H 7,6; N 3,5). Dans les

têtes de distillation, on trouve une petite quantité d'un composé cristallisant de l'éthanol sous forme de fines aiguilles incolores, F 97°, et que nous pensons être le *p, p'-difluoro-dibenzyle* ($C_{14}H_{12}F_2$, calculé %, C 77,1; H 5,5; trouvé %, C 76,8; H 5,4).



(II)

La déshydratation du carbinol (I) peut être réalisé par un bref chauffage avec de l'acide formique anhydre; après alcalinisation par de la soude aqueuse diluée, le produit de déshydratation est repris par l'éther, la solution éthérée est desséchée sur du carbonate de potassium, et le solvant est ensuite évaporé. La distillation sous vide du produit restant fournit l'*α-p-tolyl α-[p-(β-diéthylaminoéthoxy) phényl]-β-p-fluorophényléthylène* (II), sous forme d'une huile visqueuse, jaune pâle, $É_{0,8}$ 237-238°; n_D^{22} 1,6180 ($C_{27}H_{30}NF$, calculé %, C 80,4; H 7,4; trouvé %, C 80,1; H 7,5); ce composé donne un *citrate* (avec une molécule d'acide citrique) cristallisant de l'éthanol sous forme de prismes incolores, F 116°, renfermant une molécule d'eau (calculé %, C 64,5; H 6,5; N 2,3; trouvé %, C 64,7; H 6,5; N 2,3).

Au point de vue biologique, l'expérimentation du carbinol (I) chez la Souris montre que, si le produit administré *per os* manifeste une toxicité aiguë assez faible (la DL_{50} se situant entre 400 et 450 mg/kg), il possède une action alopéciante prononcée, toutes les souris traitées montrant des plaques de dépilation au bout de 15 jours. Cet effet ne peut pas être dû uniquement à la présence d'un atome de fluor dans la molécule, car certains auteurs l'ont également observé chez des animaux recevant du triparanol. Chez l'Homme, une observation préliminaire faite sur quatre malades hypercholestérolémiques nous a permis de constater que l'analogue fluoré (I) du triparanol possède des propriétés inhibitrices de la biosynthèse du cholestérol analogues à celles du triparanol lui-même, mais ici encore, des effets alopéciants prononcés (s'arrêtant avec la suspension du traitement) restreignent considérablement l'intérêt thérapeutique du produit. Ces résultats seront publiés dans un autre Recueil.

(1) R. E. ALLEN, F. P. PALAPOLI, E. L. SCHUMANN et M. G. VAN CAMPEN Jr, Brevet français n° 1.224.805 (publié le 27 juin 1960).

(*Institut du Radium*, 26, *rue d'Ulm*, *Paris*, 5e.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *La cryoscopie du sang chez l'alcoolique chronique.* Note de M. **Raoul Lecoq**, présentée par M. René Fabre.

L'abaissement du point de congélation ou delta cryoscopique est fréquemment perturbé chez les alcooliques chroniques. S'il peut marquer une hypertonie (plus souvent qu'une hypotonie), il est souvent aussi sous la dépendance de l'alcool récemment absorbé par le sujet.

Les variations du point de congélation du sang veineux (recueilli sur une goutte de solution d'héparine) permettent habituellement d'en apprécier la concentration en électrolytes, en rapport avec l'hypo- ou l'hypertonie d'un malade (ou d'un opéré) en vue d'instituer rapidement le traitement approprié. Bien que de nombreuses déterminations aient été pratiquées chez l'alcoolique chronique, sur la teneur du sang en éléments variés [1], le delta cryoscopique fut jusqu'ici assez peu étudié. Quelques résultats qui furent observés au cours du *delirium tremens* ont été publiés par Coirault. Pour lui, dans 40 % des cas, l'abaissement du point de congélation oscille entre — 0°,555 et — 0°,565 et correspond à un état général favorable; dans 50 %, les sujets présentent un delta hypotonique compris entre — 0°,52 et — 0°,53; et dans 10 %, on note un delta hypertonique égal ou supérieur à — 0°,58 [2].

Nous avons cru intéressant de poursuivre ces investigations sur des alcooliques chroniques adressés au Centre hospitalier de Saint-Germain-en-Laye en vue d'y subir une cure de désintoxication éthylique. Certains de ces malades avaient déjà été l'objet d'une surveillance médicale et n'avaient absorbé avant leur arrivée, que de faibles quantités de boissons alcooliques, alors que d'autres, surtout s'ils se présentaient le soir, étaient très fortement imprégnés. Nous donnons ci-après les résultats trouvés chez 30 de ces malades (pris à la suite) afin de montrer la variété des chiffres obtenus. Une deuxième détermination du delta cryoscopique fut faite, 8 à 15 jours plus tard, sur le sang des sujets à jeun, après leur traitement.

Comme on admet que les taux physiologiques du delta cryoscopique sont normalement compris entre — 0°,58 et — 0°,54, on constate qu'il est habituellement assez fortement diminué chez les alcooliques chroniques (moyenne : — 0°,67). Les taux de — 0°,60 et — 0°,70 sont fréquents et peuvent atteindre même — 0°,80 et — 0°,88. Précisons que les résultats les plus bas s'accompagnent assez souvent dans les jours qui suivent de crises délirantes par sevrage brusque, en dépit des thérapeutiques appliquées.

La thérapeutique comportait le plus généralement : éthylothérapie intraveineuse et vitaminothérapie; mais elle pouvait aussi, selon les cas,

se compléter d'autres éléments (neuroleptiques ou dérivés de la cortisone). D'ordinaire, un net retour vers la normale s'observe après la cure, mais le delta final reste souvent bas et semble lié à une hypertonie, qui ne disparaîtra qu'ultérieurement.

	Delta cryoscopique (*).	
	Avant.	Après.
Lhe	−0°,59	−0°,59
Lep	−0,60	−0,59
Com	−0,68	−0,59
San	−0,73	−0,59
Leb	−0,67	−0,57
Lel	−0,62	−0,60
Rob	−0,71	−0,58
Bou	−0,57	−0,59
Rev	−0,67	−0,60
Nau	−0,80	−0,58
Hau	−0,59	−0,59
Vo	−0,61	−0,59
Le	−0,64	−0,59
Ver	−0,62	−0,62
Au	−0,74	−0,59
Gui	−0,64	−0,62
Mart	−0,60	−0,55
Cast	−0,58	−0,61
Moug	−0,60	−0,59
Bleu	−0,57	−0,61
Cri	−0,65	−0,64
Cre	−0,61	−0,66
Col	−0,76	−0,62
Mont	−0,61	−0,60
Guil	−0,78	−0,65
Tour	−0,62	−0,62
Phil	−0,72	−0,63
Em	−0,73	−0,60
Di	−0,66	−0,62
Not	−0,84	−0,65
Moyenne	−0°,67	−0°,60

(*) La correction fut faite chaque fois qu'il était nécessaire, pour tenir compte d'une urée ou d'une glycémie élevées.

Cette hypertonie observée après cure ne saurait toutefois suffire à expliquer chez certains alcooliques avant traitement les taux extrêmement bas du delta sanguin se traduisant par des chiffres plus élevés (en raison du signe moins). En effet, nous avons dû reconnaître que la présence d'alcool dans le sang, en dose plus ou moins forte, est la cause de telles perturbations. A partir de mélanges de sang prélevés sur des sujets à jeun, venant au laboratoire pour différentes analyses, nous avons

obtenu les variations indiquées ci-dessous en additionnant ces sangs héparinés de doses croissantes d'alcool (les chiffres donnés représentant les moyennes de trois déterminations).

	Delta cryoscopique.
Sans addition d'alcool	−0°,59
Après addition de 0,5 g d'alcool ‰	−0,62
» 1 »	−0,65
» 1,5 »	−0,67
» 2 »	−0,71
» 2,5 »	−0,75
» 3 »	−0,80
» 3,5 »	−0,84
» 4 »	−0,87
» 4,5 »	−0,92
» 5 »	−0,96

Conclusions. — L'abaissement du point de congélation du sang des alcooliques chroniques se montre d'autant plus accentué que le sujet est profondément imprégné d'alcool. Une telle détermination, aisée et rapide, peut donc permettre d'apprécier la quantité approximative d'alcool présente dans le sang et pourrait éventuellement être mise en œuvre pour dépister les alcoolémies élevées chez des sujets paraissant en état d'ivresse.

Sous l'effet de la désintoxication alcoolique, le delta cryoscopique fait retour vers la normale, mais reste fréquemment un signe provisoire d'hypertonie.

La détermination du delta cryoscopique apparaît donc un test qui mérite de prendre sa place dans l'étude biologique du malade alcoolique.

(1) R. Lecoq, *Ann. Biol. clin.*, 10, 1952, p. 68; *Bull. Acad. Nat. Méd.*, 139, 1955, p. 488; *Thérapie*, 10, 1955, p. 810.
(2) R. Coirault, *Presse médicale*, 65, 1957, p. 911.

(*Centre hospitalier de Saint-Germain-en-Laye, Service Laboratoire.*)

VIROLOGIE. — *Multiplication d'une souche de virus aphteux chez deux lignées consanguines de Souris.* Note (*) de MM. **Alain Paraf**, **Jean Asso**, **Michel Fougereau** et **Jean Verge**, présentée par M. Gaston Ramon.

Désirant étudier l'action du système immunitaire à l'égard de la multiplication virale chez la Souris, un peu dans le même esprit que Theis et ses coll. ([1]), nous avons cherché deux souches de souris présentant à l'état adulte une différence de sensibilité marquée à l'égard de l'action pathogène du virus aphteux et notre choix s'est porté sur les suivantes : C_3H (sans facteur lacté) et C_{57} Bl/6 ([2]), ([3]).

Des souris C_{57} Bl/6 et C_3H sont inoculées, par voie péritonéale, sous le volume de 0,5 ml, avec des dilutions variables de la souche « Loupoigne » ou d'origine bovine ou « lapinisée ». Chaque lot comprenant trois à cinq souris âgées de trois mois, nous obtenons les résultats résumés dans le tableau I :

Tableau I.

		C_{57} Bl/6.	C_3 H.
Loupoigne bovine.	10^{-2}	Mort en 4 à 6 jours	0
	10^{-3}	0	0
	10^{-4}	0	0
	10^{-5}	0	0
	10^{-6}	0	0
Loupoigne « lapinisée ».	10^{-2}	Mort en 2 jours	0
	10^{-3}	» 2 »	0
	10^{-4}	» 2 à 3 jours	0
	10^{-5}	» 3 jours	0
	10^{-6}	6/6 mort en 3 à 5 jours	0
	10^{-7}	0	0

On voit que la souche C_{57} se montre plus sensible que la souche C_3H et que cette sensibilité est plus marquée à l'égard du virus lapinisé que du virus d'origine bovine.

Toutes les expériences suivantes ont été réalisées avec la même masse de tissus virulents provenant du 200e passage chez le Lapin de la souche C « Loupoigne » de virus aphteux, l'inoculation étant réalisée, dans tous les cas, par voie péritonéale.

1. *Titrage du virus en fonction de la souche de souris et de l'âge des animaux inoculés avec recherche de la* DMM 50. — Le tableau II résume les résultats obtenus, le test retenu étant la mort de l'animal inoculé (de nombreux contrôles consistent à inoculer un broyat de muscles de l'animal mort, par voie intra-dermo-plantaire au Cobaye pour constater l'apparition d'un aphte au point d'inoculation).

TABLEAU II.

Age.	Titres obtenus par gramme de tissu. Swiss (*).	C_{57} Bl/6.	C_3H.
3-5 jours...........	$10^{7,5}$	$10^{7,5}$	10^7
15 »	Titrage non réalisé	Titrage non réalisé	$10^{6,5}$
30 »	» »	» »	$10^{4,5}$
90 »	10^5	$10^{6,3}$	0

(*) Les souris Swiss proviennent d'une souche non consanguine.

Les souriceaux de ces trois différentes souches présentent la même sensibilité lorsqu'ils sont âgés de 3 à 5 jours. Les adultes, par contre, présentent un degré de résistance très différent : les C_3H possédant cette propriété au plus haut degré. Cette résistance des souris C_3H semble apparaître progressivement au fur et à mesure que l'animal prend de l'âge et n'acquiert sa pleine expression qu'entre le 1er et le 3e mois.

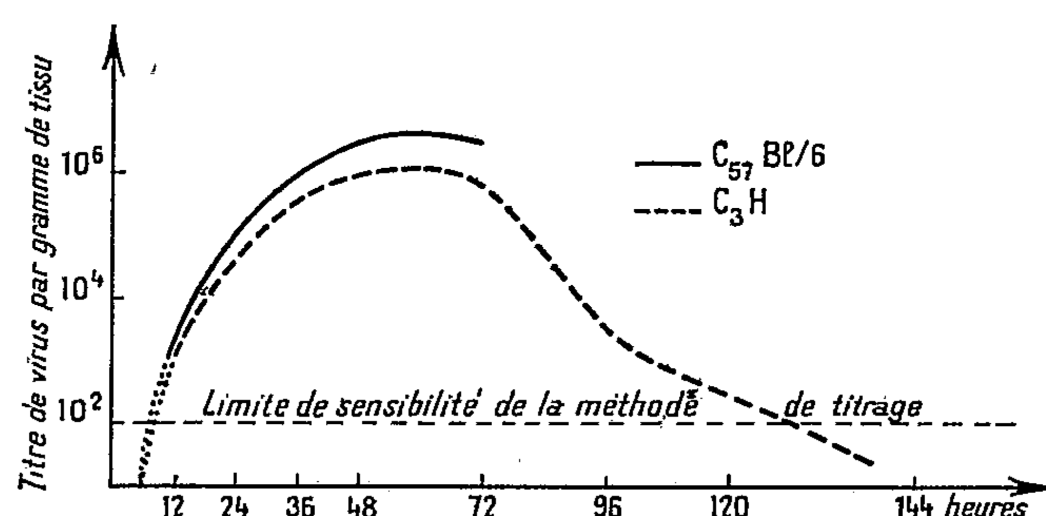
2. *Recherche de la* DMI 50 *capable de susciter la multiplication du virus aphteux chez les souris adultes de souches* C_{57} Bl/6 *et* C_3H. — Le fait que des doses élevées de virus ne provoquent pas la mort des souris C_3H ne signifie pas que le virus est incapable de se multiplier chez l'hôte inoculé. Nous avons donc recherché, pour les souches C_{57} Bl/6 et C_3H la dose minimale infectante (DMI 50) capable de susciter la multiplication du virus chez les animaux âgés de trois mois. Pour ce faire, des dilutions croissantes de virus ont été inoculées à différents lots d'animaux qui, s'ils ne mourraient pas, étaient sacrifiés entre la 36e et la 72e heure après l'inoculation.

Des suspensions musculaires étaient alors inoculées au souriceau Swiss âgé de 3 à 5 jours, par voie intrapéritonéale, ou à des cobayes par voie intraplantaire pour s'assurer de la présence du virus aphteux. De cette façon, les DMI 50 ont les valeurs suivantes : $10^{6,3}$ pour la souche C_{57} Bl/6 et 10^4 pour la souche C_3H. Cela signifie, si l'on suppose qu'une particule virale est capable de tuer le souriceau Swiss âgé de 3 à 5 jours, qu'il faut injecter environ 20 particules chez la souris C_{57} Bl/6 et 5 000 particules chez la souris C_3H pour obtenir, chez ces animaux, la multiplication du virus.

3. *Courbes de multiplication du virus aphteux chez les souris* C_{57} Bl/6 *et* C_3H. — Nous avons inoculé à 21 souris C_{57} Bl/6, âgées de 3 mois, 10 DMI 50, soit 0,5 ml, d'une suspension virulente diluée à 1/50 000. De la même manière, 29 souris C_3H ont reçu, par voie péritonéale, 10 DMI 50, soit 0,5 ml, d'une suspension diluée à 1/500.

Dans les deux lots, les muscles d'animaux sacrifiés ou morts étaient prélevés 12, 24, 36 et 48 h après l'inoculation. Alors que dans le lot des C_{57} Bl/6 tous les animaux étaient morts ou mourants (à une exception près) 48 h après l'inoculation virulente, les souris C_3H se montraient en parfaite condition et, pour ce lot, l'expérience était poursuivie jusqu'au 6e jour. Pour chaque souris, un mélange de muscles (cuisses,

lombes, épaules) était alors titré sur souriceaux Swiss âgés de 3 à 5 jours. Les courbes de la figure résument les résultats obtenus : les points de chacune des deux courbes représentent la moyenne des titrages effectués (en moyenne cinq animaux pour les C_{57} Bl/6 et quatre animaux pour les C_3H, pour chaque point).



Chez les souris C_3H et C_{57} Bl/6, le début de la multiplication du virus semble se situer avant la 12e heure après l'inoculation; les deux courbes de multiplication virale sont sensiblement identiques atteignant le point le plus élevé dès la 48e heure, avec une différence négligeable entre les deux souches murines. Il est, à notre sens, important de constater qu'avec une concentration élevée de virus dans le muscle, les souris C_{57} Bl/6 meurent alors que les C_3H résistent à l'action pathogène de ce virus.

(*) Séance du 27 mars 1961.

(1) G. A. Theis, R. E. Billingham, W. K. Silvers et H. Koprowski, *Virology*, 8, 1959, p. 264.

(2) Un travail immunologique fera l'objet d'une publication ultérieure.

(3) Au cours de ce travail, ayant eu l'occasion de rencontrer les Docteurs Subak Sharpe et Skinner, nous avons appris qu'ils étudiaient le même sujet, leur Note devant paraître dans *Archiv für die Gesamte Virusforschung*.

(*Laboratoire Central de Recherches vétérinaires d'Alfort.*)

CANCÉROLOGIE. — *La métaplasie lymphoïde du système réticulo-endothélial induite chez le Canard par le virus choriotrope.* Note de M. **Roland de Ruyck**, présentée par M. René Dujarric de la Rivière.

La métaplasie lymphoïde induite par le virus choriotrope soulève le problème de l'histogenèse des formations lymphoïdes dans les processus tumoraux.

Dans une série de publications précédentes, nous avons largement fait état du phénomène de métaplasie *chrondroïde*, induite par le virus chroriotrope au niveau du système réticulo-endothélial *embryonnaire* du *Poulet*, et insisté sur les implications de cette lésion, aussi bien sur le plan de la *génétique évolutive* ([1]), ([2]) pour envisager une théorie infectieuse de l'apparition du cartilage chez les premiers Vertébrés, que sur celui de la *pathologie tumorale* pour rendre compte de l'histogenèse du cartilage dans un certain nombre de tumeurs humaines et animales ([1]), ([3]).

Outre cette métaplasie chondroïde, l'expérimentation sur le Canard adulte nous a mis en présence d'un phénomène de métaplasie *lymphoïde* du système réticulo-endothelial pulmonaire, déjà décrit précédemment ([1]), ([4]). Un examen attentif de cette lésion nous conduit à réévoquer ce phénomène à la lumière de tout ce que nous a appris la métaplasie cartilagineuse.

Les réticuloses du Canard provoquées par le virus choriotrope se développent dans un délai de 4 à 6 mois, et se présentent sous la forme de réticulosarcomes nodulaires ou diffus. Mais, à côté de cette lésion maligne on assiste au niveau du parenchyme pulmonaire à l'éclosion d'un semis de nodules lymphoïdes, d'une taille moyenne de 2 mm de diamètre, et constitués d'un agglomérat de follicules lymphoïdes, composés d'un centre germinatif entouré de lymphocytes différenciés.

Cette lésion se développe *sur place* à partir des cellules histiocytaires des cloisons interalvéolaires, par une métaplasie en cellules réticulaires qui s'organisent en plusieurs centres germinatifs et se différencient à la périphérie en éléments lymphoïdes, et donnent, de ce fait, naissance à un véritable tissu lymphatique aberrant, qui, en même temps que les réticulosarcomes, se développe dans le poumon, exactement comme dans le foie de l'embryon de Poulet se développe du cartilage. Cette transformation est d'autant plus surprenante que les ganglions lymphatiques, dont cette lésion reproduit la structure, font normalement défaut chez les Oiseaux.

Une telle lésion, induite par un virus cancérigène aussi métaplasiant que le virus choriotrope soulève, pour la compréhension de l'histogenèse de certaines tumeurs dans lesquelles les formations lymphoïdes font partie

de l'image histologique, les mêmes questions que celles posées par la présence du cartilage dans les tumeurs mixtes.

En effet, un certain nombre de tumeurs se caractérisent par la coexistence des éléments néoplasiques avec des amas lymphoïdes, dits de cohabitation, habituellement considérés comme des infiltrations exogènes ou des réactions inflammatoires locales. C'est le cas des *oncocytomes*, des *lympho-épithéliomes*, des *séminomes*, des *pinéalomes*, et occasionnellement des adénocarcinomes du tube digestif, des épithélomas épidermoïdes de la peau et des bronches.

Bien que, faute d'une autre interprétation plausible, la nature inflammatoire de ces « infiltrations » lymphoïdes soit généralement admise, cette manière de voir n'a jamais été entièrement satisfaisante. C'est que, lorsqu'il se réalise dans la tumeur primitive, cet aspect bigarré se retrouve, en général, strictement reproduit dans les métastases (*lympho-épithéliomes*, *séminomes*). De plus, on ne comprend pas comment la présence d'amas lymphoïdes en plein parenchyme tumoral pourrait être « réactionnelle », alors qu'il n'y a plus de tissu sain à y défendre, qu'ils ne se rencontrent pas dans les tissus normaux en voie d'invasion, et qu'à leur voisinage il n'y a pas trace de nécrose tumorale. Loin de gêner la tumeur, celle-ci semble, souvent, ne pas pouvoir se réaliser sans eux (*lympho-épithéliomes*, *séminomes*). Alors que les réactions lymphocytaires inflammatoires, qu'elles soient infectieuses (chorio-méningite) ou qu'elles se réalisent en bordure des greffes, sont toujours massives et signent, par le choix électif de leurs localisations, une « défense » assurée d'un minimum d'efficacité, par contre, dans les tumeurs, dont l'évolution est pourtant suffisamment lente pour que l'organisme puisse mettre en œuvre une réaction inflammatoire *qui en soit vraiment une*, ces dites « infiltrations » sont disséminées au hasard, et souvent très discrètes par rapport au volume de la tumeur qu'elles accompagnent (*séminomes*, *pinéalomes*). Et enfin, on observe souvent que ces amas lymphoïdes adoptent une disposition organoïde, réalisant l'aspect d'authentiques *follicules*, qui, de toute évidence, naissent sur place, et cela même dans les métastases.

Tout se passe comme si ces « infiltrations » lymphoïdes étaient une lésion surajoutée, satellite de ces tumeurs, et qui est, tout comme le cartilage, une expression du polymorphisme tumoral, dont les deux composantes, la cancérisation et la métaplasie, sont, dans les conditions expérimentales choisies, séparément réalisables.

(1) R. DE RUYCK, *Bull. Cancer*, 46, 1959, p. 391.
(2) R. DE RUYCK, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 83, 1959, p. 226.
(3) R. DE RUYCK, *Bull. Acad. Nat. Med.*, 144, 1960, p. 689.
(4) R. DE RUYCK, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2559.

(*Institut Pasteur, Paris.*)

A 15 h 40 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

Sur la proposition du Comité français des sciences biologiques, la délégation française à la XIVe Assemblée générale de l'**Union internationale des sciences biologiques** qui aura lieu à Amsterdam, du 13 au 16 juillet 1961, est ainsi composée :

M. **Henri Gaussen**, Correspondant de l'Académie, MM. **Pierre Chouard**, **Roger Ulrich**, **Paul Vayssière**, **Marc André**, **Édouard Boureau**, **René Couteaux**, Mlle **Germaine Cousin**. Suppléants éventuels : MM. **Pierre Joly**, **André Lwoff**, **Georges Cohen**, **Jacques Senez**, **Paul Rémy**.

Pour l'Assemblée que l'**Union internationale de biochimie** doit tenir à Moscou, du 10 au 16 août 1961, sur la proposition du Comité National de biochimie, sont adjoints à M. **René Fabre**, membre de l'Académie, précédemment désigné :

MM. **Roger Acher**, **Eugène Aubel**, **Mirko Beljanski**, Mme **Paulette Chaix**, Mlle **Fernande Chatagner**, MM. **Henri Choay**, **Hubert Clauser**, **Jean-Émile Courtois**, **André Desjobert**, **Pierre Desnuelle**, **Louis Douste-Blazy**, **Jean-Claude Dreyfus**, **Gaston Ducet**, **Jean-Pierre Ebel**, **Julien Genevois**, **Pierre Grabar**, **François Gros**, Mme **Marianne Grunberg-Manago**, M. **François Jacob**, Mlle **Yvonne Joyeux**, Mme **Françoise Labeyrie**, MM. **Jean Lavorel**, **Edgar Lederer**, **Pierre Malangeau**, **Paul Mandel**, Mlle **Christiane Marnay**, MM. **Raymond Michel**, **Robert Midy**, **Alexis Moyse**, **Nguyen van Thoai**, **Claude Péaud-Lenoel**, **Jacques Polonovski**, Mme **Joseph Polonsky**, MM. **Yves Raoul**, **Jean Ribéreau-Gayon**, **Jean Roche**, Mlle **Mireille Rovery**, MM. **Louis Sarda**, **Georges Schapira**, **Piotr Slonimski**, **Francis Tayeau**, Mlle **Régina Tinelli**, MM. **Pierre Vignais**, **Georges Wellers**, **René Wurmser**.

Sur la proposition de M. **André Danjon**, l'Académie adopte le vœu suivant qui sera transmis au Gouvernement, aux Unions internationales astronomique, géodésique et géophysique, radioscientifique et au Conseil international des Unions scientifiques :

« L'Académie des sciences,

« Considérant les graves inconvénients que pourrait présenter pour les recherches « astronomiques et radio-astronomiques la création actuellement à l'étude de ceintures « de dipôles diffusants entourant la Terre et dont le but ultime serait un système de « télécommunications spatiales,

« Appelle l'attention du Gouvernement sur la menace qu'un tel projet fait peser « sur le développement des recherches de science pure,

« Décide de faire part de ses inquiétudes aux Unions scientifiques internationales « intéressées et leur demande de poursuivre l'action qu'elles ont déjà engagée. »

La séance est levée à 16 h 40 m.

R. C.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE MARS 1961.

République tunisienne. Secrétariat d'état à l'agriculture. Service du génie rural. Centre de recherches et d'expérimentation de génie rural. *Détermination des quantités de terre en suspension dans l'eau par la méthode densimétrique*. Tunis, Société centrale pour l'équipement du Territoire, C. G. R. nº 12, 1961; 1 fasc. 31,5 cm.

Annales françaises de chronométrie. Extrait. *Seconde approximation de la perturbation d'amplitude d'un oscillateur quasi linéaire*, par RAYMOND CHALÉAT; 1 fasc. 24 cm.

Eaux souterraines. *Kanats et puits profonds en Iran*, par ESMAIL FEYLESSOUFI. Tehran, University Press, et Toulouse, E.N.S.E.E.H.T., 1959; 1 fasc. 27 cm.

Écoulement sous une paroi de palplanches, par ESMAIL FEYLESSOUFI. Toulouse, E.N.S.E.E.H.T., 1959; 1 extrait 25 cm.

L'écorce terrestre. Introduction à la géologie, par PIERRE PRUVOST, LOUIS GLANGEAUD, PIERRE ROUTHIER. Paris, Société nouvelle de l'Encyclopédie française, 1960; 1 fasc. 29 cm.

Michael Faraday's education in Science, by L. PEARCE WILLIAMS. Extrait de *Isis*. Vol. 51, part. 4, nº 166. Washington, Official quarterly Journal of the History of science Society, 1960; 1 fasc. 25,5 cm.

A search for faint blue stars. I. *The north galactic Pole*; II. *The hyades and the south galactic Pole;* III. *Selected areas;* IV. *The hyades;* V. *The ursa major region;* VI. *Selected areas*, by WILLEM J. LUYTEN, EDWIN F. CARPENTER, FREEMAN D. MILLER, CARL K. SEYFERT. Minneapolis (Minnesota), The observatory University of Minnesota, 1956; 1 fasc. 26,5 cm.

Que sais-je? Gérontologie et gériatrie, par LÉON BINET. Paris, Presses universitaires de France, 1961; 1 vol. 17,5 cm.

Nouveau traité de chimie minérale, sous la direction de PAUL PASCAL. Tome XIII. Fascicules I et II. *Oxygène, Ozone, Oxydes, Eau oxygénée, La combustion, Soufre, Sélénium, Tellure, Polonium*, par ROBERT GAY, MOÏSE HAÏSSINSKY, JEAN HOARAU, MARIE-LOUISE JOSIEN, MICHEL LUCQUIN, HENRI LUMBROSO, PAUL MONDAIN-MONVAL, ADOLPHE PACAULT, PAUL PASCAL, ROBERT POINTEAU, GABRIEL SOURISSEAU. Paris, Masson, 1960; 2 vol. 26 cm.

Commissariat général du plan d'équipement et de la productivité. Délégation générale à la Recherche scientifique. *Colloque sur la recherche dans le domaine de l'eau*. Paris, 14 et 15 mars 1961. Rapport général. Paris, Association française pour l'étude des eaux; 1 fasc. 27 cm.

Premier Ministre. Commissariat à l'Énergie atomique. *Contribution à l'étude des films minces d'oxydes formés sur le cuivre*, par HENRI FRISBY. Thèse. Rapport C.E.A. nº 1687, Gif-sur-Yvette, Centre d'Études nucléaires de Saclay, 1960; 1 fasc. 27 cm.

Acta chirurgica scandinavica. Supplementum 270. *The effect of Papain on epiphyseal cartilage A morphological and biochemical study*, by OLLE WESTERBORN. Thèse. Stockholm, 1961; 1 fasc. 24 cm.

Estratto dalla Rivista *La chimica e l'industria*, anno 43, Gennaio 1961; p. 60, *L'Istituto superiore di sanita festeggia il 25° anno di direzione del prof. Domenico Marotta;* p. 110, *Il tricentenario della Royal Society*, par SAVINA CATOLA SALEMI. Milano, Soc. P. Az. editrice di chimica; 2 fasc. 30 cm.

Ecuati functionale, de *Michel Ghermanescu.* Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1960; 1 vol. 24 cm.

Micetomul cutanat, de ST. GH. NICOLAU SI A. AVRAM. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1960; 1 vol. 20,5 cm.

Endocrinologie embrionaria, de C. I. PARHON, MARIANA BALACEANU, NATALIA ALBU. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1960; 1 vol. 24,5 cm.

Introducere in chimia ciclurilor anorganice, de IONEL HAIDUC. Bucuresti, Academiei republicii populare romîne, 1960; 1 vol. 24 cm.

Nouvelles études gravimétriques. Première partie. *Stations de références de l'Algérie et du Sahara*, par JEAN LAGRULA. Alger. Publications du Service de la carte géologique de l'Algérie, nouvelle série. *Bulletin* n° 25, *Travaux des Collaborateurs*, 1958, p. 265 à 304; 1 fasc. 25,5 cm.

Constitution chimique et activité biologique, par DIDIER BERTRAND, in *Cahier de Physique*, n° 123, nov. 1960, p. 451; 1 fasc. 24 cm (présenté par M. Louis de Broglie).

Pêches continentales. Biologie et aménagement, par RICHARD VIBERT, KARL F. LAGLER. Paris, Dunod, 1961; 1 vol. 25 cm (présenté par M. Maurice Fontaine).

Congrès géologique international. Commission de stratigraphie. Lexique stratigraphique international. Vol. I. *Europe* (sous la direction de PIERRE PRUVOST). Fascicule 7. *Suisse* (sous la direction de R. F. RUTSCH). Fascicule 7 *a. Jura et fossé du Rhin*, par A. WAIBEL et F. BURRI. Paris, Centre National de la Recherche Scientifique, 1960; 1 vol. 21 cm.

Lumière aphote, par GEORGES ATHANASSOPOULOS. Extrait des *Archives de la Société d'ophtalmologie de la Grèce du Nord*, Tome 9, année 1960, p. 59; 1 fasc. 24,5 cm (en langue grecque).

Université d'État Lomonosoff de Moscou. *Teorija i metody antropologitcheskoï standartizatsii primenitel'no k massovomou proizvodstvou izdelii litchnogo pol'zovanija* (Théorie et méthode de standardisation anthropologique spécialement dans la production massive de produits de consommation). Moscou, 1951; 1 vol. 25,5 cm (en langue russe).

Id. *Techik-Tach paleolititcheskii tchelovek* (L'homme paléolithique de Techik-Tach). Moscou, Travaux des recherches scientifiques de l'Institut d'anthropologie, 1949; 1 vol. 29,5 cm (en langue russe).

Id. Faculté de géographie. *Istorija fauny mlekopitaiouchtchikh v tchetvertitchnom periode* (Histoire de la faune mammifère dans la période quaternaire), par K. K. FLEROV, B. A. TROFEMOV, i N. M. IANOVSKAJA. Moscou, 1955; 1 vol. 30 × 41,5 cm (en langue russe).

Id. Bibliothèque scientifique Gorki. *Doktorskie i kandidatskie dissertatsii zachtchichtchennye v Moskovskom gosoudarstvennom Universitete s 1934 po 1954 g.* (Thèses

des docteurs et candidats soutenues à l'Université d'État de Moscou de 1934 à 1954). Tomes I, II, III. Moscou, 1957; 3 vol. 22 cm.

Id. *Khimija v Moskovskom Universitete za* 200 *let* 1755-1955. *Kratkii istoritcheskii ot cherk* (La chimie à l'Université de Moscou pendant 200 ans. Court essai historique), par N. A. FIGOUROVSKII, G. V. BYKOV, T. A. KOMAROVA. Moscou, Publications de l'Université, 1955; 1 vol. 27 cm (en langue russe).

Id. *Botanitcheskii sad Moskovskogo Universiteta. Poutevoditel'* (Jardin botanique de l'Université de Moscou, Guide). Moscou, 1954; 1 fasc. 16,5 cm (en langue russe).

Istorija fiziki v Moskovskom Universitete 1755-1859. (Histoire de la physique à l'Université de Moscou), par A. F. KONONKOV. Moscou, 1955; 1 vol. 26,5 cm (en langue russe).

Universitetskoe obrazovanie v S. S. S. R. (Enseignement universitaire en U. R. S. S.), par A. S. BUTIAGIN, IOU A. SALTANOV. Moscou, 1957; 1 vol. 26,5 cm (en langue russe).

Elementy teorii funktsii i funktsional' nogo analiza (Éléments de théorie des fonctions et d'analyse fonctionnelle), Tome II, par A. N. KOLMOGOROV i S. V. FOMIN. Moscou, 1960; 1 vol. 23 cm (en langue russe).

Izgib, oustoïtchivost' i kolebanija plastinok (Courbure, équilibre et oscillations des plaques), par P. M. OGIBALOV. Moscou, 1958; 1 vol. 22,5 cm (en langue russe).

Agronomija i potchvovedenie v Moskovskom Universitete za 200 *let* (1755-1955) *Kratkaja istoria.* (L'agronomie et la pédologie à l'Université de Moscou pendant 200 ans. Court essai historique), par N. A. KATCHINSKII. Moscou, 1957; 1 fasc. 26 cm (en langue russe).

Geoelektritcheskie metody izoutchenija Karsta (Méthode d'études géoélectriques du Karst), par A. A. OGIL'VI. Moscou, 1957; 1 fasc. 26 cm (en langue russe).

Nijnemelovye ammonity Kryma i Severnogo Kavkaza. (Ammonites du Crétacé inférieur de Krimée et du Nord-Caucasien), par V. V. DROUCHTCHITZ). Moscou, 1960; 1 vol. 27 cm (en langue russe).

Osnovy antropologii (Principes d'anthropologie), par IA. IA. ROGINSKII, M. G. LEVIN. Moscou, 1955; 1 vol. 26,5 cm (en langue russe).

Managment sciences. Models and techniques. Proceedings of the sixth international meeting of the Institute of management sciences, Conservatoire national des Arts et Métiers, Paris 7-11 september 1959. Vol. I et II. Oxford, London, New York, Paris, Pergamon Press, 1960; 2 vol. 24 cm.

Comptes rendus du Comité national français de géodésie et géophysique. Année 1959, publié par M. ANDRÉ GOUGENHEIM. Paris, Au Secrétariat général du Comité français, 1960; 1 vol. 24 cm.

Les groupes fondamentaux et leur décomposition en produit quasi libre, par SOPHIE PICCARD, in *Publications du Séminaire de géométrie de l'Université de Neuchâtel*, série 1, Fascicule 2. Neuchâtel, Suisse, 1960; 1 fasc. 23,5 cm.

Quarante ans de travaux à la Faculté d'agriculture et sylviculture de Brno, 1919-1959. Praha, Statni zemědělské nakladatelstvi, 1960; 1 vol. 24,5 cm (en langue tchèque).

(*A suivre.*)



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 17 AVRIL 1961.

PRÉSIDENCE DE M. Louis HACKSPILL.

INTRODUCTION DE MEMBRES NOUVEAUX.

M. **Pierre Lépine**, élu Académicien libre le 6 février 1961 en remplacement de M. le Duc *Maurice de Broglie*, décédé, M. **Léon Velluz**, élu membre de la Section des Applications de la science à l'industrie le 20 février en remplacement de M. *Pierre Chevenard*, décédé et M. **Robert Debré**, élu membre de la Section de Médecine et Chirurgie le 27 février en remplacement de M. *Charles Laubry*, décédé, sont introduits en séance par M. le Secrétaire perpétuel pour les sciences chimiques et naturelles.

M. le **Président** donne lecture de la Note publiée au *Journal Officiel de la République française* annonçant que, par décrets du 8 avril 1961, leurs élections ont été approuvées; il leur remet la médaille de Membre de l'Institut et les invite à prendre place parmi leurs Confrères.

PRÉSENTATION DE SAVANTS ÉTRANGERS.

M. **Roger Heim** signale la présence de Sir **Gavin de Beer**, Correspondant de l'Académie pour la Section de Zoologie et M. **Jean Leray** celle de M. **Witold Pogorzelski**, professeur à l'Institut mathématique de l'Académie polonaise des sciences. M. le Président leur souhaite la bienvenue et les invite à prendre part à la séance.

CORRESPONDANCE.

M. **André Léauté**, Président du **Comité intersyndical Mesure-Contrôle-Régulation** (**MESUCORA**), informe l'Académie du Congrès et de l'Exposition qu'il organise à Paris, du 9 au 17 mai 1961. Des invitations seront mises à la disposition des Membres de l'Académie qui en exprimeraient le désir.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

Sir **Gavin de Beer** fait hommage à l'Académie de ses deux Ouvrages : 1° *Embryos and ancestors* (3e édition); 2° *The Sciences were never at War.*

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **André Couder** :

Jean Dufay. *Introduction à l'astrophysique des étoiles.*

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° P. Alexander. *Les radiations atomiques et la vie.* Traduit par H. Marcovich.

2° Paul Muller. *Les satellites artificiels.*

3° Hellmut Ernst. *Les appareils de levage.* Tome III. *Appareils spéciaux.* Traduit de l'allemand par H. W. Gunther.

4° Georges Petit et Jean Théodoridès. *Trois aspects peu connus de l'œuvre et des relations de Georges Cuvier.*

5° Les grands problèmes de la science. XII. *Leçons sur le champ fondamental,* par Jean-Louis Destouches.

6° Robert Worms. *Charles Laubry* (1872-1960).

7° Édouard Monod-Herzen. *Le problème de la Sala delle Asse (lambris) (à Milan) de Léonard de Vinci.*

8° *Étude des solutions organomagnésiennes mixtes,* par Raymond Hamelin (Thèse, Paris).

9° *Studies in quantitative organic microanalysis.* Akademisk avhandling av Wolfgang Johannes Kirsten (Uppsala).

10° Académie des sciences de Géorgie. Institut de zoologie. Nadejda Ivanovna Djaparidze. *Iksodovye klechtchi Grouzii* (*Les tiques « ixodes » de Géorgie*).

Il signale également un Mémoire dactylographié :

The physiological factors « enzymes » as biological catalysts which activates profibrinolysin to fibrinolysin — its localizations, clinical importance, pathogenesis, and substances which inhibit activators, by Yusuf I. Misirlioglu and C. Walton Lillehei.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

HYDRAULIQUE. — *Manœuvres rythmiques pour une cheminée déversante à étranglement avec l'influence de la hauteur de chute dans le cas d'un orifice.* Note (*) de M. **Léopold Escande.**

Méthode pour l'étude des manœuvres rythmiques provoquant le déversement maximal pour une cheminée d'équilibre à étranglement associée à un orifice en tenant compte de l'influence de la hauteur de chute.

Dans une Note récente [1], nous avons étudié les manœuvres rythmiques provoquant le déversement maximal dans le cas d'une chambre d'équilibre déversante en tenant compte de l'influence des variations de la hauteur de chute dues aux oscillations du plan d'eau; les manœuvres considérées concernent simplement la fermeture et l'ouverture d'un orifice. Dans la présente Note nous traitons le même problème dans le cas d'une cheminée d'équilibre à étranglement.

Nous conservons les mêmes hypothèses et nous considérons la même succession de manœuvres que dans notre Note précédente.

1. A l'instant initial le débit des turbines est nul et le déversement s'achève.

w et v étant négatives les équations s'écrivent

$$v\frac{dv}{dz} + z - p - r = 0 \qquad \text{ou} \qquad \frac{dv}{dz} = -\frac{z - p - r}{v},$$

$$w = v, \qquad p = p_0 w^2 = p_0 v^2, \qquad r = r_0 v^2.$$

La courbe (z, v) part du point A_0 $(a, 0)$ de l'axe Oz avec une tangente verticale, le centre de courbure étant à l'origine des coordonnées et aboutit au point $A_1(z_1, v_1)$. Les normales se construisent au moyen de la parabole P + R d'équation

$$z = (p_0 + r_0)\, v^2.$$

2. On ouvre en grand l'orifice à l'instant t_1 correspondant au point A_1 où la courbe (z, v) coupe le parabole P + R. En A_1 la tangente est horizontale, les vitesses w et v sont maximales.

Les équations deviennent

$$\left(v - \frac{r}{h_0}\right)\frac{dv}{dz} + \frac{v}{2h_0} + z - p - r = 0 \qquad \text{ou} \qquad \frac{dv}{dz} = -\frac{\dfrac{v}{2h_0} + z - p - r}{v - \dfrac{r}{h_0}},$$

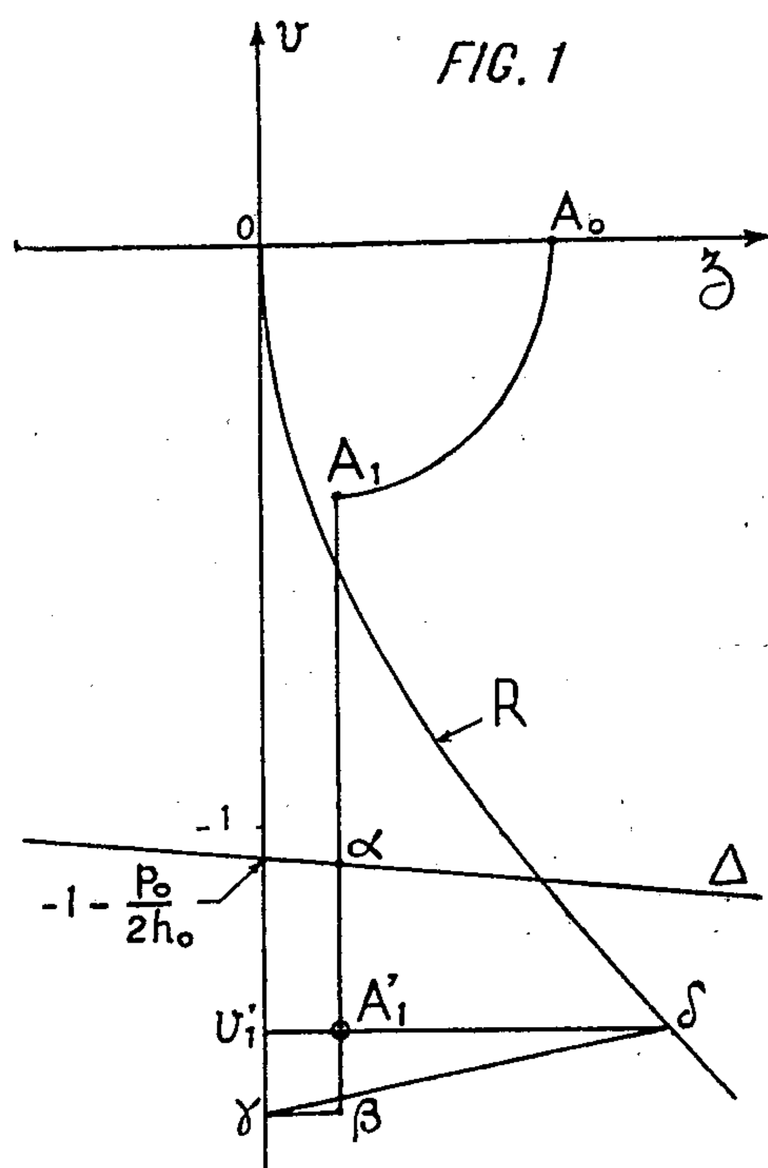
$$w = v + 1 + \frac{z}{2h_0} + \frac{p_0}{2h_0} - \frac{r}{2h_0},$$

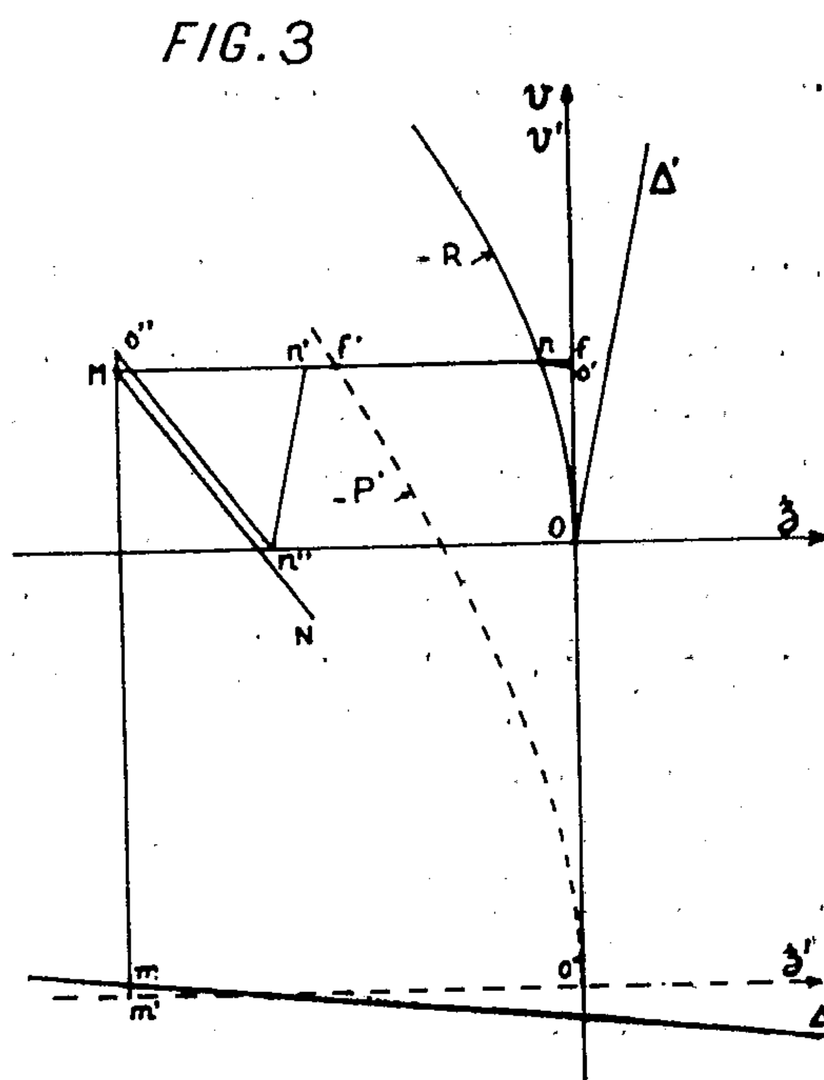
$$p = p_0 w^2 = p_0\left(v + 1 + \frac{z}{2h_0} + \frac{p_0}{2h_0} - \frac{r}{2h_0}\right)^2, \qquad r = r_0 v^2.$$

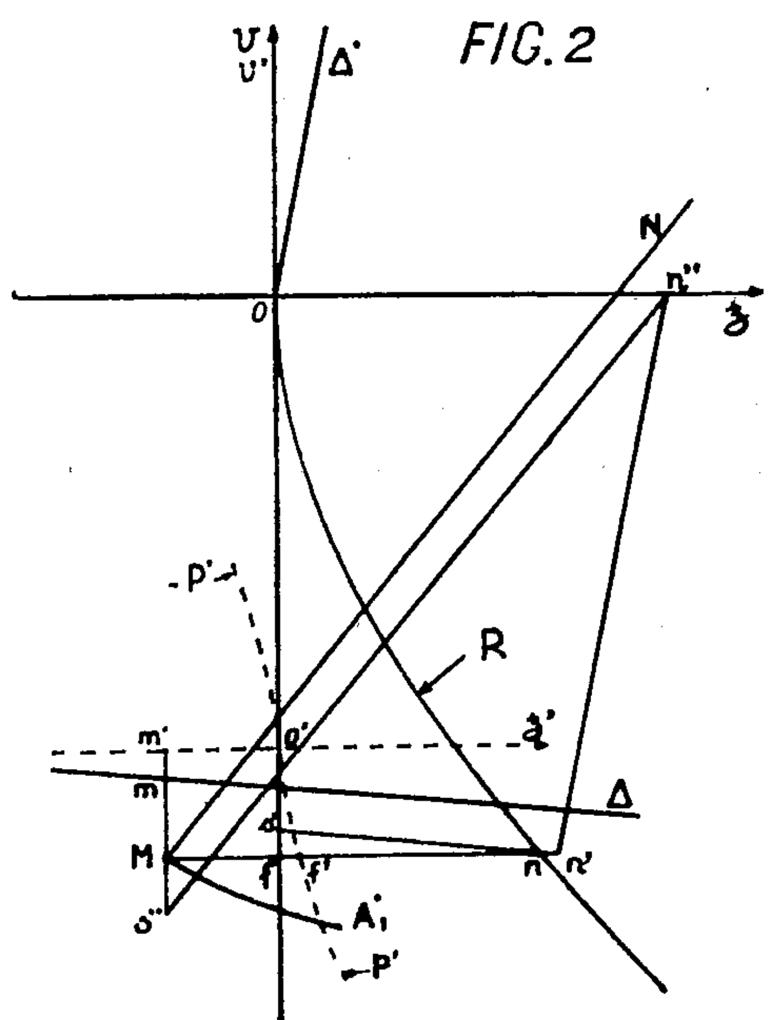
Le point de fonctionnement saute de A_1 en A'_1 ($z'_1 = z_1$, v'_1) dont l'ordonnée est

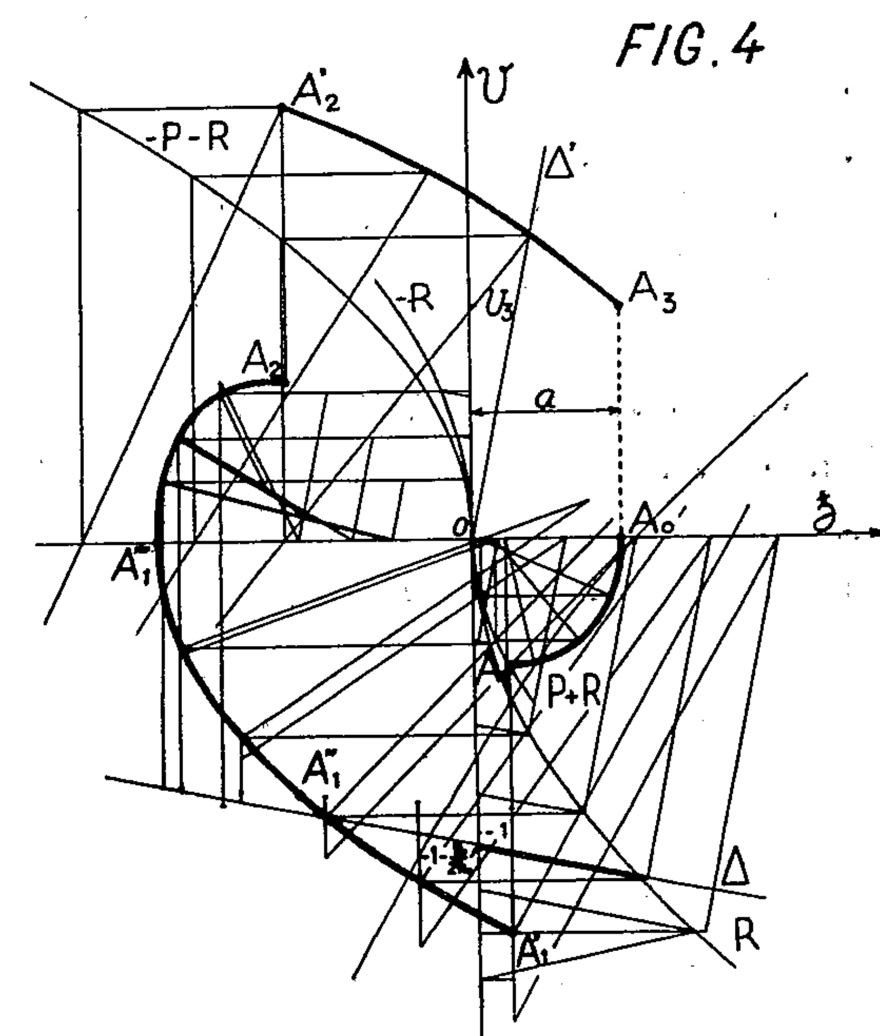
$$v'_1 = v_1 - 1 - \frac{z_1}{2h_0} - \frac{p_0}{2h_0} + \frac{r'_1}{2h_0}.$$

Le calcul de v'_1 se heurte à une difficulté du fait que r'_1 n'est pas connue *a priori*, d'où la nécessité d'une construction spéciale indiquée sur la figure 1.









Pour construire la normale en un point M de la courbe (z, v) tant que w et v restent négatives on utilise la méthode suivante :

— on trace sur le graphique (*fig.* 2) deux droites rectangulaires : Δ' d'équation $v = 2 h_0 z$ et Δ d'équation $v = -1 - (z/2 h_0) - (p_0/2 h_0)$;

— sur un calque sont représentés deux axes rectangulaires $z' O' v'$ et deux paraboles P′ et — P′ d'équations $z' = \pm p_0 v'^2$;

— l'horizontale de M coupe l'axe $O v$ en f et R *d'équation* : $z = r_0 v^2$ en n;

— on mène ns' parallèle à Δ, ce qui donne $fs' = r/2 h_0$;

— on porte sur la verticale de M, au-dessus du point m où elle coupe Δ une longueur $mm' = fs'$;

— on place le calque sur le graphique de telle sorte que les axes $O' v'$ et $O v$ coïncident, l'axe $O' z'$ passant par m';

— à droite de n, on porte horizontalement une longueur $nn' = ff'$ en appelant f' l'intersection de P′ et de l'horizontale de M;

— on mène $n'n''$, parallèle à Δ' de pente $2 h_0$;

— au-dessous de M on porte verticalement une longueur $Ms'' = 2 \times fs'$ qui est égale à r/h_0;

— la normale MN en M est parallèle à la droite $s''n''$.

Le rayon de courbure en A'_1 étant très grand on peut assimiler le départ de la courbe à sa tangente (*fig.* 4).

En A''_1, point pour lequel $m'M = 0$, w change de signe et les équations deviennent

$$\left(v - \frac{r}{h_0}\right)\frac{dv}{dz} + \frac{v}{2 h_0} + z + p - r = 0 \qquad \text{ou} \qquad \frac{dv}{dz} = -\frac{\dfrac{v}{2 h_0} + z + p' - r}{v - \dfrac{r}{h_0}},$$

$$w = v + 1 + \frac{z}{2 h_0} + \frac{p_0}{2 h_0} - \frac{r}{2 h_0},$$

$$p = p_0 w^2 = p_0\left(v + 1 + \frac{z}{2 h_0} + \frac{p_0}{2 h_0} + \frac{r}{2 h_0}\right)^2; \qquad r = r_0 v^2.$$

On utilise maintenant la parabole — P′ du calque et la longueur $nn' = ff'$ doit être portée à gauche de n (*fig.* 2).

La courbe (z, v) coupe l'axe des z au point A'''_1 où la tangente est verticale et où v devient positif.

Au-dessus de l'axe des z les équations s'écrivent

$$\left(v + \frac{r}{h_0}\right)\frac{dv}{dz} + \frac{v}{2 h_0} + z + p + r = 0 \qquad \text{ou} \qquad \frac{dv}{dz} = -\frac{\dfrac{v}{2 h_0} + z + p + r}{v + \dfrac{r}{h_0}},$$

$$w = v + 1 + \frac{z}{2 h_0} + \frac{p_0}{2 h_0} + \frac{r}{2 h_0},$$

$$p = p_0 w^2 = p_0\left(v + 1 + \frac{z}{2 h_0} + \frac{p_0}{2 h_0} + \frac{r}{2 h_0}\right)^2, \qquad r = r_0 v^2.$$

La construction se modifie de la façon suivante (*fig.* 3) :

— n devient l'intersection de l'horizontale de M et de la parabole — R d'équation $z = -r_0 v^2$;

— $mm' = fs'$ est porté au-dessous de m;

— $nn' = p$ donné par la parabole — P′ du calque reste à gauche de n;

— $Ms'' = 2fs'$ est portée au-dessus de M.

La vitesse w est maximale pour $dw/dz = 0$ ou

$$dz = -2h_0\left(1 + \frac{r_0}{h_0}v\right)dv,$$

de telle sorte qu'au point correspondant $A_2(z_2, v_2)$ la courbe (z, v) est tangente à l'une des paraboles de la famille

$$\lambda - z = 2h_0 v + r_0 v^2.$$

3. A l'instant t_2 correspondant à A_2 intervient la fermeture complète instantanée de l'orifice. Les équations deviennent

$$v\frac{dv}{dz} + z + p + r = 0 \quad \text{ou} \quad \frac{dv}{dz} = -\frac{z+p+r}{v},$$
$$w = v, \qquad p = p_0 w^2 = p_0 v^2, \qquad r = r_0 v^2.$$

Le point de fonctionnement saute de A_2 en A'_2 $(z'_2 = z_2, v'_2)$ d'ordonnée

$$v'_2 = v_2 + 1 + \frac{z_2}{2h_0} + \frac{p_0}{2h_0} + \frac{r_2}{2h_0}.$$

Au-delà de A'_2, nous aboutissons à une construction classique qui permet d'achever le tracé (*fig.* 4) de la courbe (z, v) jusqu'au point $A_3(a, v_3)$ correspondant au seuil déversant, de cote a, en grandeur relative.

Le débit qui arrive alors dans la chambre d'équilibre est

$$Q_3 = fW_3 = v_3 Q_0.$$

4. Comme nous l'avons montré dans nos travaux antérieurs, la durée θ du déversement et le volume total déversé Ω_d sont donnés à partir du débit initial Q_3 par les formules dans lesquelles T représente l'expression classique de la période en l'absence de perte de charge :

$$\frac{\theta}{T} = \frac{1}{2\pi\sqrt{a(p_0+r_0)}}\,\text{arc tg}\,v_3\sqrt{\frac{p_0+r_0}{a}},$$
$$\frac{\Omega_d}{Q_0 T} = \frac{1}{4\pi(p_0+r_0)}\,\text{Log}\left[1 + \frac{p_0+r_0}{a}v_3^2\right].$$

Remarque. — Nous avons montré ([2]), qu'en toute rigueur, dans le cas de l'étranglement, les manœuvres les plus dangereuses ne correspondent pas exactement aux instants où $|W|$ est maximale; sans tenir compte de cet élément correctif, les résultats obtenus par la méthode exposée correspondent à une bonne approximation.

(*) Séance du 10 avril 1961.

([1]) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 501.

([2]) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 932.

ASTRONOMIE FONDAMENTALE. — *Analyse des inégalités de la rotation de la Terre. La variation progressive et la durée de la rotation.* Note (*) de M. **André Danjon**.

Dans une première Note [1], j'ai montré comment, sous certaines hypothèses, on pouvait déterminer les inégalités à courte période du temps universel brut, fourni, en un lieu donné, par l'observation des étoiles. Les courbes annuelles obtenues pour quatre Observatoires présentent entre elles des différences relativement importantes, dues principalement à l'emploi de catalogues d'étoiles différents, et pour une moindre part, à la différence de phase de l'inégalité de la longitude (nutation forcée). Il faut donc, si l'on veut éliminer complètement les termes à courte période, en tirer la valeur des observations elles-mêmes, et d'*observations portant sur plusieurs années*. Les corrections publiées par le B. I. H. ne peuvent être employées en dehors du travail de routine auquel elles sont destinées.

Le temps déduit des passages étant rapporté à un étalon de fréquence à césium ou à ammoniac, une analyse correcte des résultats permet d'obtenir l'écart TA—TCI entre l'échelle de temps déterminée par l'étalon et le temps fourni par les passages et dépouillé de ses inégalités à courte période. C'est pour éviter toute équivoque que je désigne ce temps corrigé par les lettres TCI, car il est différent du temps universel corrigé TU2, lequel est calculé selon les recommandations de l'Union Astronomique Internationale, à l'aide des données publiées par le B. I. H. Si l'élimination a été complète, TCI est indépendant à la fois du lieu d'observation et du catalogue d'étoiles utilisé, ce qui n'est pas le cas de TU2. Il se rapporte au pôle moyen, et il est affecté de l'inégalité progressive de la rotation de la terre. Mais l'écart TA—TCI est nécessairement affecté des variations dues soit à des fluctuations de fréquence de l'étalon, soit à une accumulation d'erreurs au cours de l'intégration par laquelle on passe de la fréquence de l'étalon à l'état de l'horloge à quartz qui lui est comparée.

La figure 1 représente les valeurs de TA—TCI trouvées pour Paris (P), Herstmonceux (H), Washington (W) et Neuchâtel (N). Pour faciliter la lecture de ces diagrammes, on a déduit de toutes les ordonnées une correction linéaire de la forme $k(t-t_0)$, k étant égal à 1,300 ms/jour ou à 474,8 ms/an. La variation totale des fonctions à représenter s'en trouve notablement réduite, ce qui permet d'adopter une plus grande échelle pour les ordonnées. Les diagrammes ont été disposés les uns au-dessus des autres de telle manière qu'ils ne s'enchevêtrent pas.

Chaque point du diagramme de Paris représente la moyenne pondérée de 10 à 15 groupes d'une trentaine d'étoiles chacun, observés à l'un des astrolabes O. P. L. de l'Observatoire de Paris; tous les points ont sensiblement le même poids (300 à 450 étoiles). Les valeurs utilisées ici sont

le résultat d'une réduction nouvelle sur machine I. B. M. 650, la précision ayant été poussée aussi loin que possible (on a tenu compte notamment des termes de Battermann de l'aberration). Cette réduction a systématiquement amélioré les poids des divers groupes et le nombre des points du diagramme s'en est trouvé accru de quelques unités. Pour les autres Observatoires, qui ont utilisé des lunettes photographiques zénithales, leurs résultats ont été combinés par groupes de 100 étoiles chacun, comme dans le travail auquel j'ai emprunté une partie de ces données.

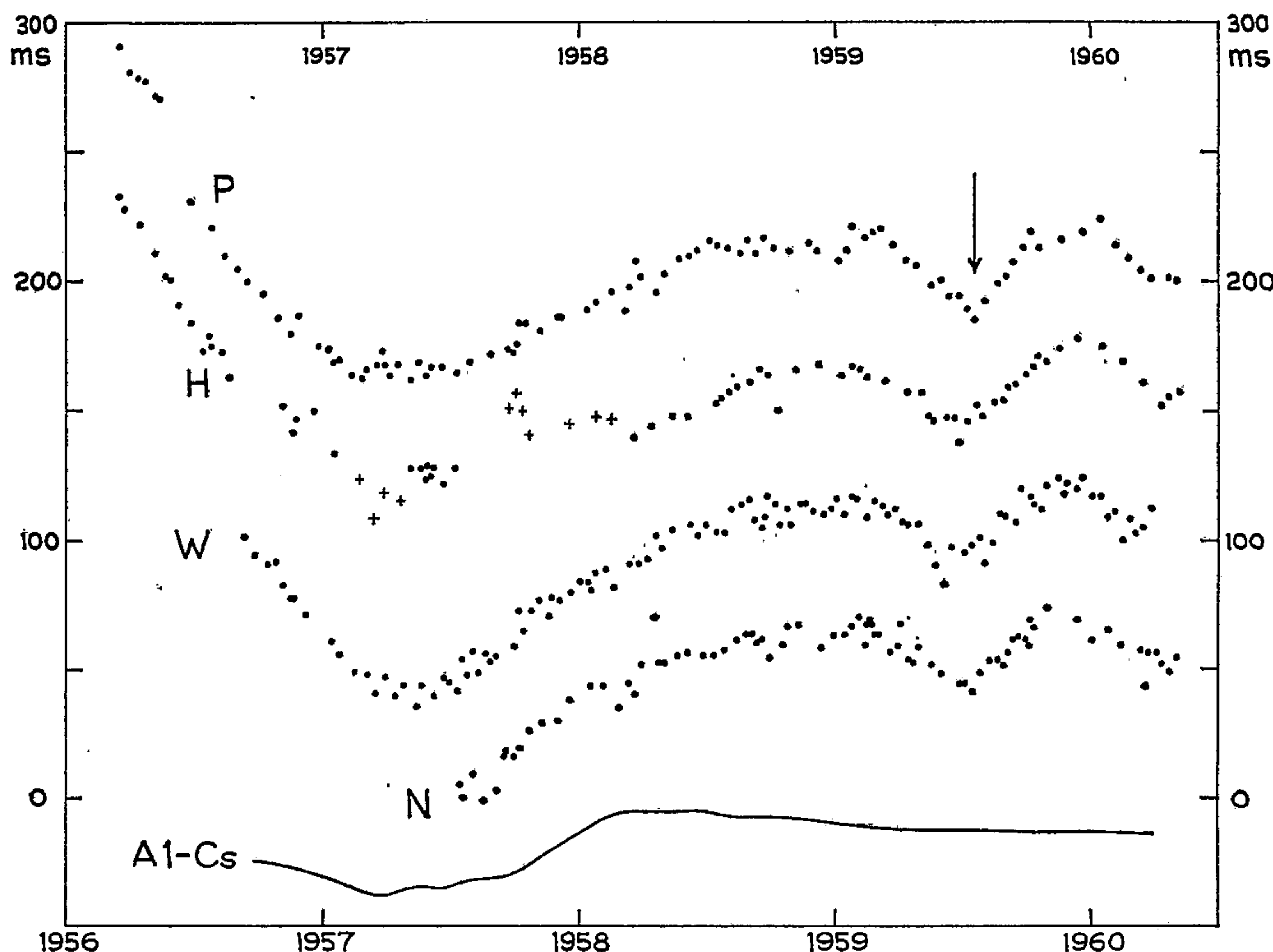


Fig. 1. — Variation de TA—TCI pour Paris (P), Herstmonceux (H) (on a représenté par des croix les valeurs qui n'ont pas été utilisées pour l'établissement de la courbe annuelle); Washington (W), Neuchâtel (N). *En bas*, l'écart A1—Cs entre l'échelle de temps atomique de Washington et celle de l'étalon d'Essen et Parry (Teddington).

Les diagrammes de la figure 1 ont des caractères communs évidents. Ils ne conservent pas la trace d'inégalités à courte période; en particulier, le terme annuel a été correctement éliminé. De 1956 à juillet 1959, ces diagrammes ont la forme d'un S couché. En 1959,55, se présente un point anguleux auquel la dispersion des données donne l'apparence d'un coude brusque; mais dans tous les cas, la pente de la tangente à la courbe qui représente le mieux chaque diagramme passe du négatif au positif, ce qui correspond à un accroissement de la durée du jour, acquis dans un très court intervalle de temps. Les observations de Paris donnent pour cet accroissement 0,79 ms (nouvelle réduction). Les observations de Herstmonceux, Washington et Neuchâtel, traitées par la méthode que

j'ai appliquée dès 1960 à celles de Paris, conduisent aux mêmes conclusions. L'accident de 1959, très apparent sur les quatre courbes, est le seul qu'elles présentent en commun.

Mais à côté d'analogies indiscutables, on note certaines différences entre les courbes de la figure 1. A Paris, les observations de décembre 1958 et du début de janvier 1959 présentent certaines irrégularités dont on retrouve la trace, à un moindre degré, sur celles de Neuchâtel, mais non sur celles de Herstmonceux ni de Washington. Il se peut que l'ouest de l'Europe continentale ait été alors le siège de réfractions accidentelles, mais cette question demanderait une étude spéciale qui n'aurait pas sa place ici.

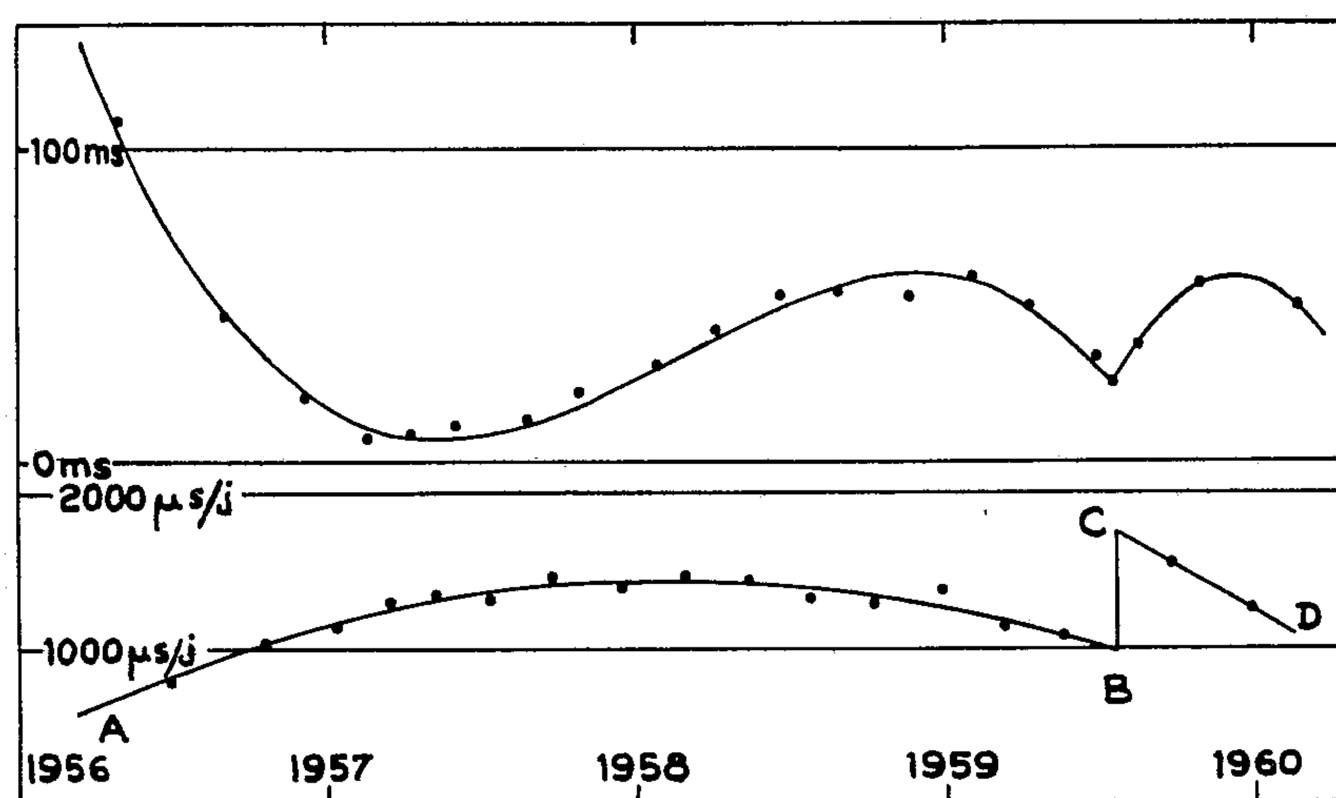


Fig. 2. — *En haut*, variation de TA—TCI d'après les observations de Paris. *En bas*, dérivée δJ de la même fonction, en microsecondes par jour.

D'autres écarts plus importants sont dus certainement à l'emploi d'étalons différents; les plus nets ressortent de la comparaison des courbes P et W en 1956-1957. Les observations de Paris ont été rapportées à un seul et même étalon depuis 1955, celui d'Essen et Parry à jet de césium (désigné par Cs); depuis les derniers mois de 1957, l'Observatoire de Paris a utilisé aussi l'étalon Atomichron installé par M. B. Decaux au Centre National d'Études des Télécommunications à Bagneux, mais pour assurer l'homogénéité des résultats, ils ont été ramenés finalement à l'échelle Cs. L'échelle atomique A1 de Washington est définie par la fréquence moyenne, arbitrairement pondérée, d'un certain groupe d'étalons de fréquence, dont le nombre paraît avoir augmenté progressivement au cours de la période qui nous intéresse. La courbe tracée en trait plein au bas de la figure 1 représente la variation de l'écart A1—Cs d'après les résultats de comparaisons radioélectriques des étalons. Cet écart varie lentement et d'une manière quasilinéaire depuis le mois de février 1958, mais au cours des années 1956-1957, sa variation totale a atteint environ 34 ms, quantité

bien supérieure à l'incertitude des mesures astronomiques. Or, de 1956 à 1960, l'écart W—P a varié très sensiblement comme A1—Cs; autrement dit, la différence entre les résultats de Paris et de Washington en 1956-1957 est due uniquement à la différence des échelles de temps atomique utilisées. L'une, au moins, de ces échelles n'a pas eu, à cette époque, l'uniformité qu'on lui supposait, mais pour les départager, il faudrait pouvoir les comparer à une troisième. On peut se demander si ce point sera jamais éclairci, mais il nous suffit de savoir que, de février 1958 à février 1960, l'écart des deux échelles n'a varié progressivement que de 9 ms au total.

L'échelle TA1 de Neuchâtel, définie d'abord par un *Maser* à ammoniac ^{14}N, l'est, depuis juillet 1958, par un *Maser* à ammoniac ^{15}N et par un étalon à césium. La conformité des échelles de TA1 et A1 résulte à la fois de comparaisons radioélectriques et de l'excellent accord des courbes W et N (*fig.* 1).

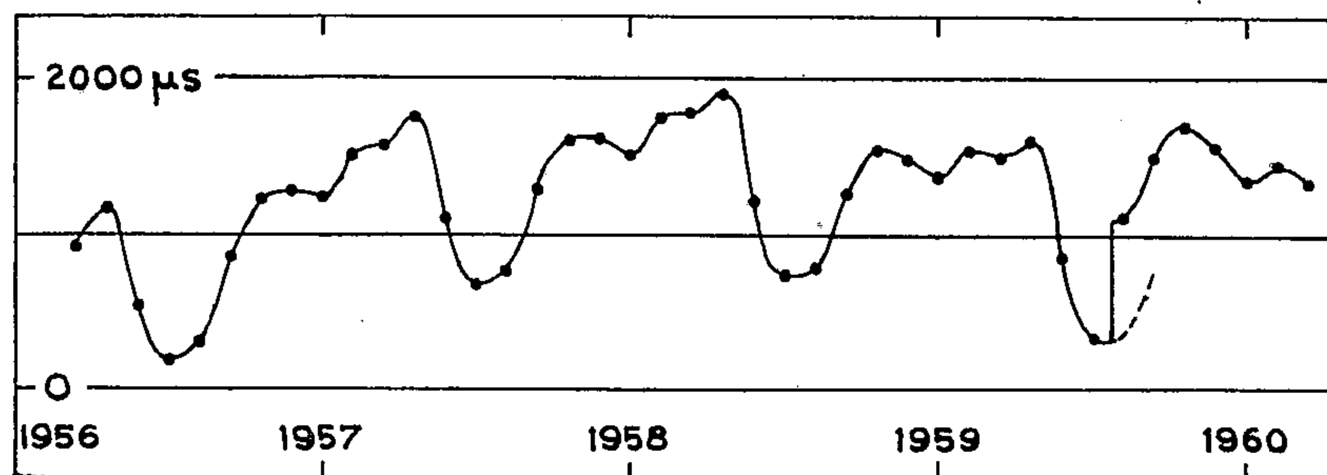


Fig. 3. — Excès total de la durée de la rotation de la Terre sur le jour des *Éphémérides* (en microsecondes).

Les diagrammes de Paris et de Herstmonceux ne sont pas exactement superposables, bien qu'ils se rapportent l'un et l'autre à l'étalon Cs d'Essen et Parry. Ces différences peuvent s'expliquer par de petits écarts dans la comparaison des quartz et de l'étalon de fréquence, engendrant des écarts cumulatifs d'intégration. Les grands services horaires auraient certainement intérêt à coordonner leurs méthodes de travail.

Durée de la rotation de la terre. — L'écart total ΔJ entre la durée de la rotation de la Terre et le jour des *Éphémérides*, constamment variable, est la somme de l'écart progressif obtenu en dérivant la fonction représentée par la figure 1, et de la dérivée de la variation annuelle de la rotation de la Terre. Mais cette seconde fonction n'a pas encore été isolée. Ce que j'ai appelé *terme annuel* ([1]) comprend, en effet, outre cette variation, les effets cumulés de la nutation forcée, de la variation de la verticale et de l'erreur systématique du catalogue des étoiles observées.

Les données relatives à la nutation forcée sont si peu sûres ([2]) qu'il semble pratiquement impossible de l'éliminer. On la laissera donc incluse dans le terme annuel, la rotation de la Terre ainsi définie se rapportant alors, non au pôle moyen, mais au pôle instantané affecté de la nutation

forcée. La durée calculée dépendra, dans une faible mesure, des coordonnées géographiques du lieu d'observation, ce qui ne peut avoir de conséquences pour l'étude de l'événement de juillet 1959. Quant aux variations de la verticale, on ne possède aucune information, même vague, à leur sujet.

Restent les erreurs systématiques du catalogue. B. Guinot ([3]) a montré comment on pouvait en affranchir le catalogue des étoiles observables à l'astrolabe, et c'est son catalogue amélioré qui a servi à l'établissement de la courbe annuelle de Paris ([1]). Cette raison, jointe au fait que les observations de Paris sont rapportées depuis 1955 à un seul et même étalon, me les fait choisir pour le calcul de ΔJ.

On a représenté, en haut de la figure 2, la variation progressive de TA—TCI, en associant cinq par cinq les points de la figure 1. Chacun des points de la figure 2 correspond ainsi à 1500 ou 2 000 passages et possède donc un poids élevé. Les courbes tracées en trait plein ont pour équation, à une constante près :

$$\text{avant } 1959{,}55 : \quad \mathrm{TCI} = 419\,\theta + 93{,}9\,\theta^2 - 27{,}76\,\theta^3 \qquad (\theta = t - 1957{,}0);$$

$$\text{après } 1959{,}55 : \quad \mathrm{TCI} = 1465 + 451\,\tau - 210\,\tau^2 \qquad (\tau = t - 1960{,}0);$$

l'unité étant la milliseconde [pour Paris, j'ai représenté TCI par Tap dans mes précédentes publications ([1])]. A la suite de la nouvelle réduction, les coefficients de ces polynomes ont pris des valeurs un peu différentes des valeurs primitives, mais le point anguleux se situe encore vers le 20 juillet 1959.

Comme on l'a dit, ΔJ est la somme de deux dérivées. La contribution des deux polynomes est, exprimée en microsecondes :

$$\text{avant } 1959{,}55 : \quad \delta J = 1147 + 514\,\theta - 228\,\theta^2;$$

$$\text{après } 1959{,}55 : \quad \delta J = 1247 - 1150\,\tau.$$

Ces fonctions sont représentées par des courbes au bas de la figure 2, les points figurant le résultat de la dérivation numérique.

Quant à la dérivée du terme annuel, elle peut s'obtenir soit à partir d'un développement en série de Fourier, soit plus simplement par dérivation numérique. Circonstance remarquable, la courbe annuelle pour Paris est quasi rectiligne, du début de juin au début de septembre, et dans cet intervalle, la durée de la rotation de la Terre ne varie pratiquement pas du fait du terme annuel. En conséquence, la courbe représentant la variation totale de ΔJ doit accuser très nettement la discontinuité survenue vers la mi-juillet 1959, puisqu'aucun accident annuel ne vient la masquer. C'est ce dont on peut s'assurer en examinant la figure 3. Même si l'on arrondissait les angles aux deux extrémités du segment vertical, la variation de la durée du jour différerait encore essentiellement, en 1959, de ce qu'elle a été au cours des années précédentes.

Or, la courbe 3, qui a été obtenue ici par une *analyse* des observations, faite sous certaines hypothèses, *et suivie d'une recombinaison*, peut s'établir directement, *sans hypothèses ni analyse préalables*, à partir des observations corrigées seulement du terme chandlérien, car elle représente la dérivée de la différence TA—TU 1/2. On a proposé récemment de reporter sur la variation annuelle l'anomalie que j'attribue à la variation progressive; en d'autres termes, la courbe annuelle que j'ai établie ne serait pas applicable à l'année 1959. Cette hypothèse fera l'objet d'une troisième Note, mais on peut remarquer dès à présent qu'un changement de phase de *plusieurs mois* serait nécessaire pour rendre compte de l'allure de la courbe 3, sans parler d'autres altérations sur lesquelles je reviendrai.

(*) Séance du 10 avril 1961.

(1) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2039.

(2) A. Danjon, *Bull. Astr.*, 23, 1960, p. 187-230.

(3) B. Guinot, *Bull. Astr.*, 22, 1958, p. 1-71.

(4) *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 206 et 2254, et 250, 1960, p. 1399.

(5) S'il est facile de représenter par une cubique les observations de Paris, de 1956 à juillet 1959, cette propriété ne s'étend pas aux observations de Washington, car on ne peut donner une représentation algébrique simple de la courbe A1-Cs de la figure 1 ci-dessus. Mais la représentation algébrique des observations n'a joué qu'un rôle accessoire, en rendant plus aisée la dérivation; on peut se contenter de la dérivation numérique, comme on le montre dans le cours de la présente Note.

(Observatoire de Paris.)

PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude comparative de la structure fine de divers types de fibres cellulosiques artificielles.* Note (*) de

MM. **Claude Sella, Dominique Chaperot** et **Jean-Jacques Trillat.**

Si la connaissance de la structure fine des fibres synthétiques a considérablement progressé au cours de ces dernières années, l'architecture des fibres macromoléculaires naturelles est encore mal connue. Il est en effet difficile d'analyser et de reproduire expérimentalement les différents stades de leur formation et de leur organisation structurale.

La classe des fibres cellulosiques artificielles permet toutefois d'aborder ce problème, puisqu'à partir de macromolécules de cellulose on arrive à réaliser des fibres dont les propriétés sont très voisines de celles des textiles cellulosiques naturels comme le coton. Les travaux effectués au cours de ces dernières années, dans le but d'améliorer les propriétés de ces fibres artificielles, ont en effet conduit à une gamme de produits allant des fibrannes et des rayonnes classiques aux rayonnes haute ténacité et aux fibres polynosiques dont les propriétés physiques et mécaniques sont tout à fait comparables à celles du coton.

Il était donc intéressant d'étudier l'architecture de ces divers types de fibres cellulosiques artificielles et d'essayer de les différencier en fonction de leurs conditions de cristallisation. Dans ce travail nous nous sommes proposés, en utilisant comme méthode d'investigation la microscopie électronique, de faire cette étude comparative et d'examiner également le comportement et la résistance des microfibrilles aux acides et aux agents alcalins.

Nous nous sommes limités à trois types de fibres : une rayonne viscose, une fibranne classique et une fibre polynosique du type BX. Ces fibres ont un diamètre moyen de l'ordre d'une dizaine de microns. L'examen au microscope électronique de leur surface latérale permet une première différenciation des trois types de fibres mais donne assez peu d'informations sur leur structure interne. Les figures 1, 2 et 3 montrent les aspects caractéristiques de la surface de ces fibres. La méthode utilisée pour ces observations est celle de la double empreinte. Cette méthode consiste à effectuer une première empreinte plastique de la fibre en utilisant pour cela soit du polystyrène ramolli par chauffage, soit une solution de formvar dans la dichloréthane. Après décollement, cette empreinte plastique est ombrée au platine et recouverte d'un film de carbone. Il suffit alors de dissoudre le polymère qui a servi à faire la première empreinte et de recueillir le film de carbone ombré au platine qui constitue alors une réplique fidèle de la surface de la fibre.

Les fibres de rayonne viscose examinées par cette méthode ont une surface caractérisée par des systèmes de courtes stries orientées. Cet aspect visible sur la figure 1 a déjà été observé par quelques auteurs.

La surface des fibrannes (*fig.* 2) présente également des striations assez analogues mais plus longues, mieux orientées et caractéristiques d'une structure fibrillaire plus prononcée.

Les fibres polynosiques (*fig.* 3) ont une surface nettement différente et couverte de très longues stries parallèles laissant présager une structure fibrillaires très différenciée.

Toutefois, les conclusions qu'on peut tirer de l'observation de la surface latérale des fibres sont assez fragiles et ne permettent pas de se faire une idée de la structure interne et de l'architecture véritable de ces fibres. Pour préciser ces derniers points nous avons essayé de désagréger les fibres en les soumettant à un traitement de défibrillation devant permettre d'observer les microfibrilles élémentaires. Si dans les cas les plus favorables on peut obtenir une bonne défibrillation par hydrolyse et par agitation et broyage mécanique, la technique de choix pour ce genre d'étude est l'utilisation de faisceaux d'ultrasons; c'est cette dernière technique que nous avons utilisée. Après différents essais nous avons adopté des faisceaux d'ultrasons de fréquence assez basse, aux environs de 25 kc, la puissance de défibrillation étant en effet beaucoup plus grande aux basses fréquences qu'aux fréquences plus élevées. Les fibres coupées en morceaux de quelques fractions de millimètre de longueur sont placées en suspension dans l'eau à l'intérieur d'un tube de verre cylindrique d'environ 1 cm de diamètre et dont le fond plat a été aminci pour permettre une meilleure transmission des ultrasons. Ce tube est plongé dans l'eau contenue dans une cuve où se transmet le faisceau d'ultrasons produit par un projecteur à magnéto-striction alimenté par un générateur haute fréquence. Après le traitement de défibrillation aux ultrasons, quelques gouttes de la suspension de fibrilles sont placées sur une lame de verre et séchées. Cette préparation est alors ombrée au platine et recouverte par évaporation sous vide d'un film de carbone. Les fibrilles ainsi ombrées et fixées dans le carbone sont examinées au microscope électronique.

On peut alors différencier beaucoup plus nettement les trois types de fibres d'après l'aspect des édifices fibrillaires élémentaires tels qu'ils apparaissent après le traitement de défibrillation aux ultrasons.

1° Dans le cas des rayonnes viscoses classiques, on observe très peu d'architectures fibrillaires, mais surtout des cristallites de cellulose formant par endroit des ébauches de fibrilles. Cette structure pseudofibrillaire résulte des procédés de fabrication de ces rayonnes, basés sur une régénération *rapide* par filage dans un bain acide, d'une solution sodique d'un ester cellulosique, le xanthate de cellulose.

2° Les rayonnes haute ténacité et les fibrannes dont les procédés de filage permettent au cours de l'étirage et du séchage du gel de viscose

une meilleure orientation des molécules et des petits cristallites de cellulose, présentent une structure microfibrillaire plus prononcée et illustrée par la figure 4 relative à une fibranne soumise pendant 1 h à l'action d'un faisceau d'ultrasons de 25 kc. Les fibrilles ont un diamètre de l'ordre de 100 à 200 Å. Elles sont assez courtes et peu homogènes. Leur longueur moyenne est inférieure à 1 μ.

3° Pour obtenir des microfibrilles très développées et hautement différenciées il faut s'adresser à la classe des fibres nouvelles du type polynosique. Ces fibres sont préparées, d'une part, en partant de matières premières formées de molécules de cellulose ayant un degré de polymérisation aussi élevé et aussi homogène que possible, d'autre part, en utilisant une technique de filage permettant au cours de l'étirage une orientation maximale des chaînes entraînant par hydrolyse lente des groupes xanthiques la formation de cristallites de grandes dimensions, bien formés et bien orientés, qui s'organisent en fibrilles très longues, tout à fait comparables à celles observées dans les textiles cellulosiques naturels comme le coton. La figure 5 montre l'aspect des microfibrilles obtenues par défibrillation aux ultrasons pendant 1 h d'une fibre polynosique du type BX. Les fibrilles élémentaires sont très longues et peuvent atteindre plusieurs microns de longueur. Leur diamètre moyen est de l'ordre de 200 à 300 Å.

Si avant d'effectuer le traitement de défibrillation, on soumet les fibres à l'action d'agents alcalins ou d'acides, l'aspect des microfibrilles, après désagrégation de la fibre par les ultrasons, donne d'importants renseignements sur la résistance du polymère aux attaques chimiques.

C'est ainsi qu'une rayonne ou une fibranne classique soumise pendant quelques minutes, à température ambiante, à l'action d'une solution d'acide sulfurique à 60 % est fortement attaquée. Les particules obtenues par désagrégation de la fibre ainsi traitée ne présentent plus aucun caractère fibrillaire.

Les photographies 6 et 10 montrent l'aspect d'une fibre de rayonne (*fig.* 6) et d'une fibranne (*fig.* 10) au début de l'attaque sulfurique. Après une attaque prolongée à l'acide, les fibres se résolvent en particules plus ou moins globulaires de diamètre moyen de l'ordre de 200 à 400 Å et ont perdu tout aspect fibrillaire comme le montrent les figures 7 dans le cas de la rayonne et 11 dans le cas de la fibranne.

Les films polynosiques au, contraire, grâce à leur degré de polymérisation élevé et à la forte organisation cristalline des fibrilles, résistent beaucoup mieux aux acides. On peut se rendre compte de cette résistance remarquable en examinant la figure 14 montrant l'aspect des fibrilles après une attaque poussée d'une fibre polynosique du type BX par une solution à 62 % d'acide sulfurique. Les fibrilles, initialement très longues, ont été évidemment attaquées et fragmentées mais l'aspect microfibrillaire subsiste.

L'étude comparative de l'action des agents alcalins et en particulier des solutions de soude présente également un grand intérêt.

Les rayonnes et les fibrannes classiques sont, comme dans le cas de l'attaque acide, fortement dégradées par les solutions de soude et les produits de dégradation obtenus n'ont plus aucun caractère fibrillaire.

La rayonne après une attaque de quelques minutes à température ambiante par une solution à 15 % de soude présente l'aspect de la figure 8. Après une attaque prolongée par une solution de soude à 30 %, les particules obtenues après traitement aux ultrasons ont perdu tout aspect fibrillaire (*fig.* 9).

Il en est de même pour la fibranne, dont les fibrilles soumises à une attaque par la soude à 30 %, sont fortement gonflées et se désagrègent peu à peu en particules globulaires de 300 à 400 Å de diamètre, visibles sur les figures 12 et 13.

Les fibres polynosiques, au contraire, en raison de leur structure particulière, résistent remarquablement aux agents alcalins. La figure 15 montre l'aspect des microfibrilles polynosiques soumises pendant plusieurs heures à l'action d'une solution de soude à 30 %. Les fibrilles sont totalement inattaquées et pratiquement identiques à celles observées sur les fibres originales non traitées à la soude (*fig.* 5). Des résultats analogues ont été

EXPLICATION DES PLANCHES.

PLANCHE I.

Fig. 1. — Surface latérale d'une fibre de rayonne viscose (réplique polystyrène, carbone-platine). (G × 20 000.)

Fig. 2. — Surface latérale d'une fibre de fibranne. (G × 20 000.)

Fig. 3. — Surface latérale d'une fibre polynosique de type BX. (G × 20 000.)

Fig. 4. — Microfibrilles obtenues par défibrillation aux ultrasons d'une fibranne classique; durée du traitement : 1 h. (G × 12 000.)

Fig. 5. — Microfibrilles obtenues par défibrillation d'une fibre polynosique du type BX; durée du traitement aux ultrasons : 1 h. (G × 15 000.)

Fig. 6 et 7. — Début d'attaque (*fig.* 6) et attaque poussée (*fig.* 7) d'une fibre de rayonne classique par une solution d'acide sulfurique à 62 %. Défibrillation aux ultrasons. [G × 8 000 (*fig.* 6); G × 20 000 (*fig.* 7).]

Fig. 8. — Début d'attaque d'une fibre de rayonne viscose par une solution de soude à 15 %. (G × 10 000.)

Fig. 9. — Attaque poussée d'une fibre de rayonne viscose par une solution de soude à 30 %. (G × 20 000.)

PLANCHE II.

Fig. 10 et 11. — Début d'attaque (*fig.* 10) et attaque poussée (*fig.* 11) d'une fibranne classique par une solution concentrée d'acide sulfurique. [G × 40 000 (*fig.* 10); G × 15 000 (*fig.* 11).]

Fig. 12 et 13. — Attaque poussée d'une fibranne par une solution de soude à 30 %. Défibrillation aux ultrasons. (G × 20 000.)

Fig. 14. — Attaque poussée d'une fibre polynosique du type BX par une solution sulfurique concentrée (62 %). Défibrillation aux ultrasons. (G × 20 000.)

Fig. 15. — Attaque poussée d'une fibre polynosique du type BX par une solution de soude à 30 %. (G × 15 000.)

PLANCHE I.

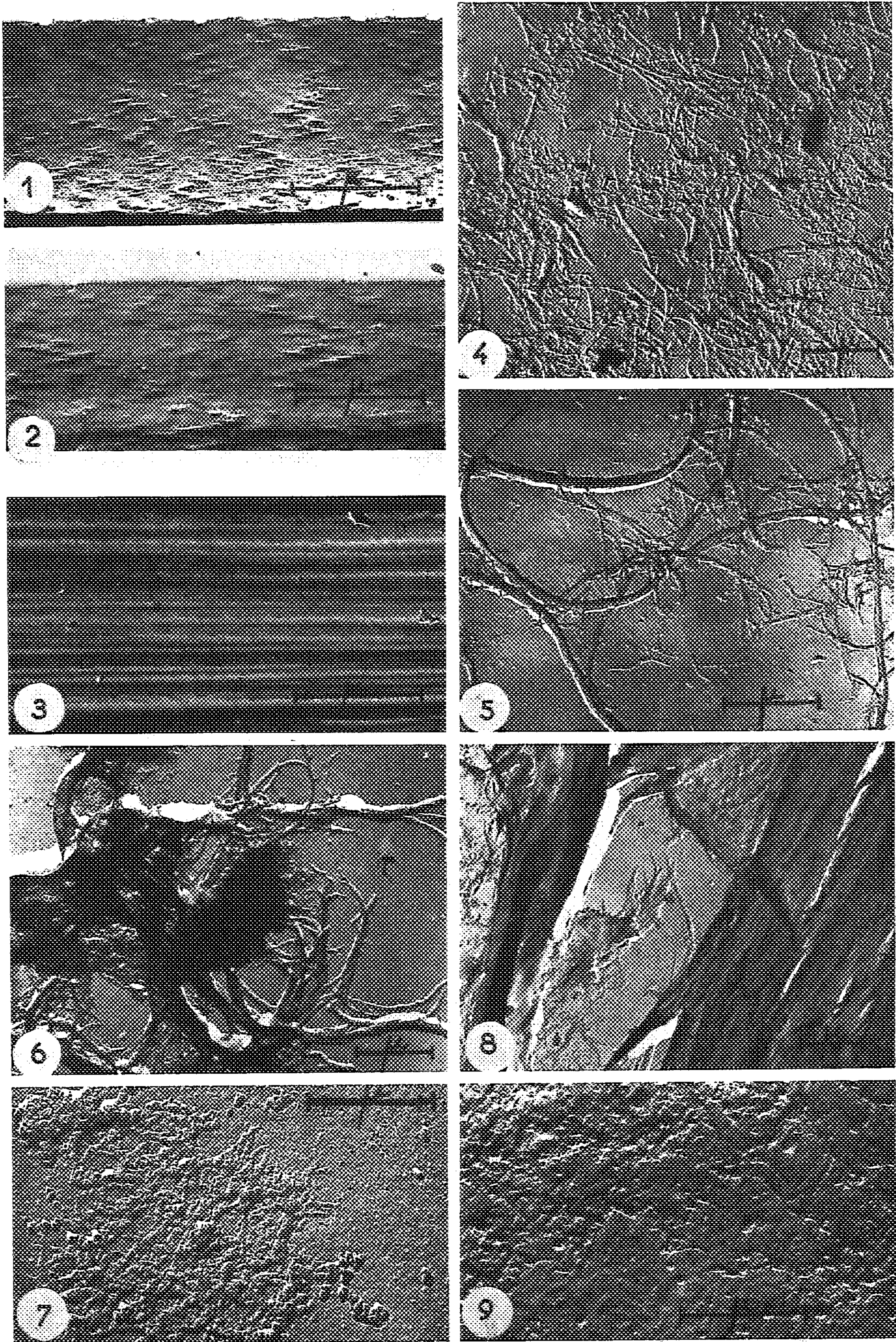
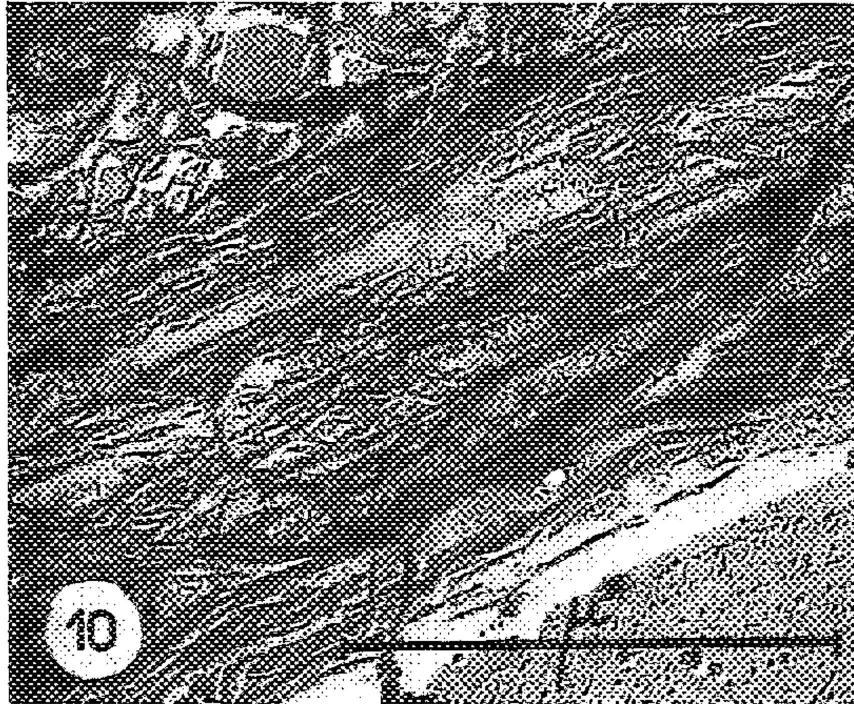
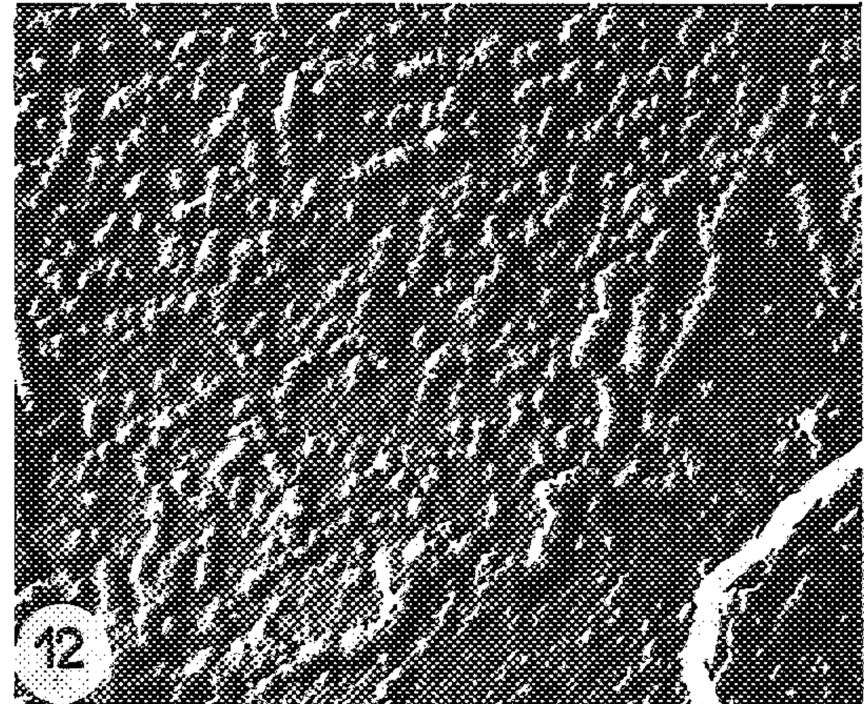
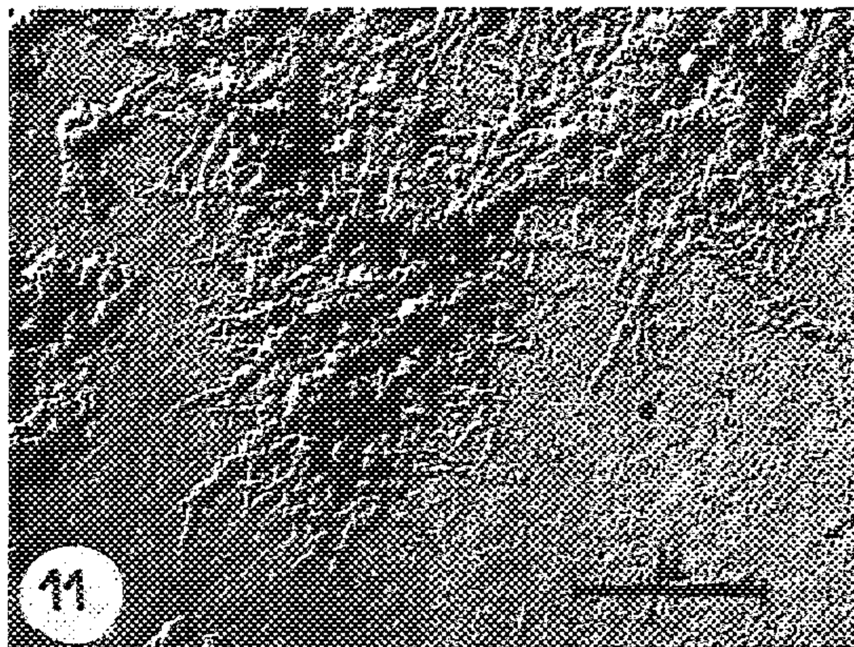
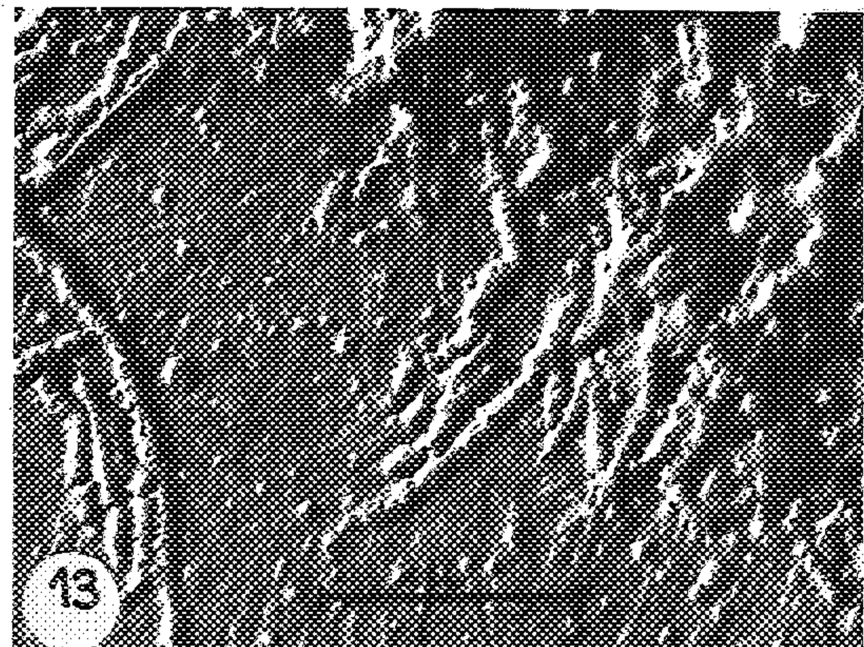


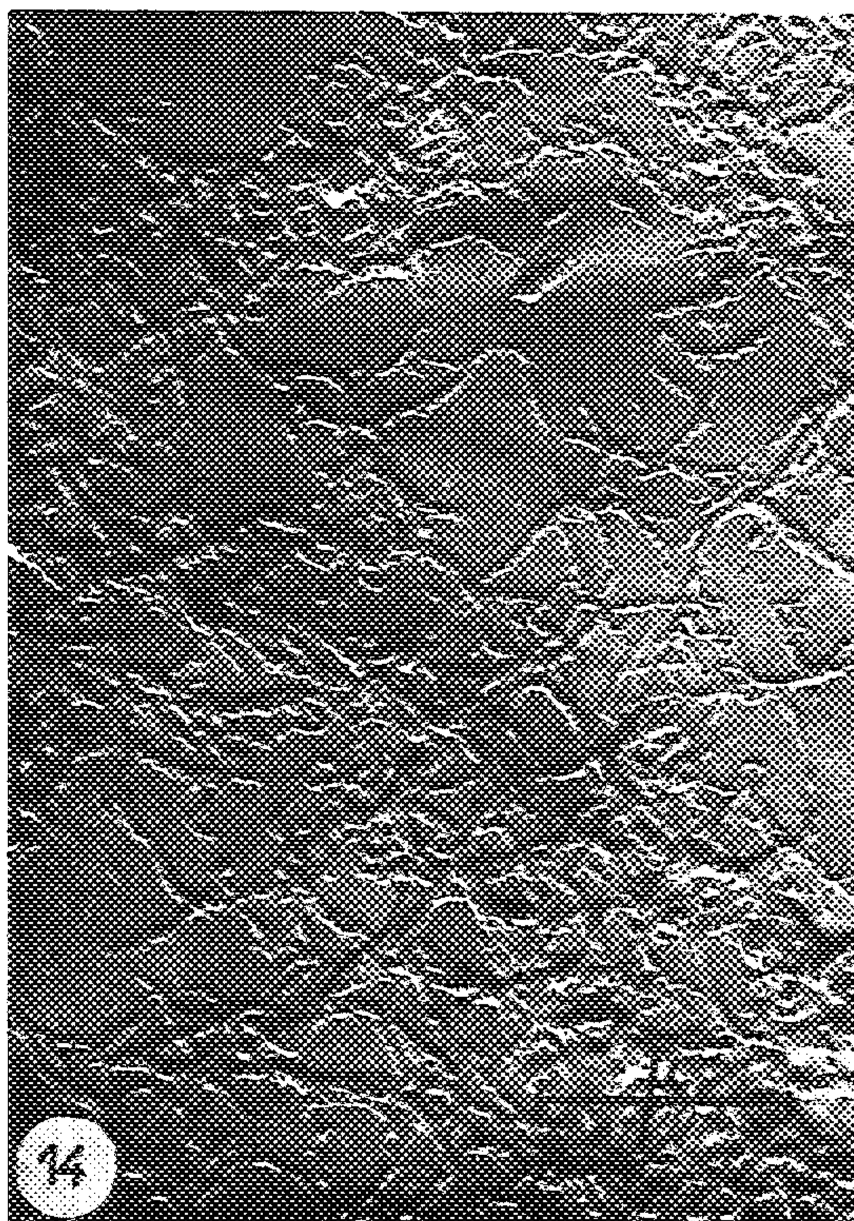
PLANCHE II.

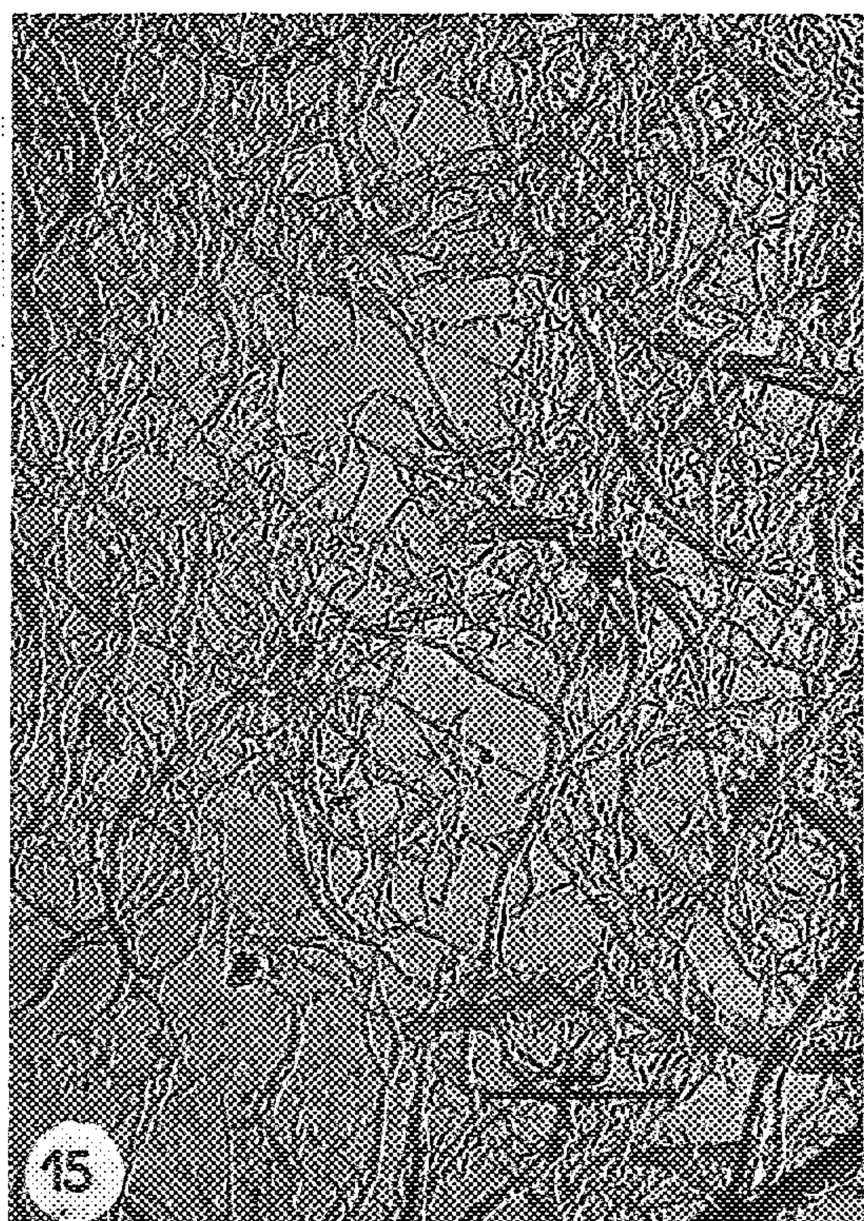












obtenus en faisant varier les durées d'attaque entre quelques minutes et 24 h, à des températures comprises entre 20 et 80° C par des solutions sodiques à des concentrations allant de 10 à 30 %.

Cette résistance remarquable des fibres polynosiques aux agents alcalins est d'ailleurs confirmée par le fait que leurs diagrammes de diffraction aux rayons X ne sont pratiquement pas modifiés après attaque à la soude alors que ceux des rayonnes et fibrannes le sont fortement et indiquent une désorganisation profonde de ce genre de fibres sous l'action des agents alcalins.

Cette étude comparative de la structure fine et des propriétés de ces trois types de fibres cellulosiques artificielles sera complétée prochainement par un examen en microscopie électronique de coupes ultraminces transversales et longitudinales permettant d'observer les arrangements fibrillaires à l'intérieur même des fibres et la présence de microvacuoles ou d'hétérogénéités structurales.

(*) Séance du 10 avril 1961.

(*Laboratoire de Rayons X du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise et Laboratoire de Recherches et d'Applications du C. T. A., Bezons, Seine-et-Oise.*)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ALGÈBRE. — *Sur une classe de nombres reliés aux nombres de Stirling*. Note (*) de M. **Dragoslav S. Mitrinović**, présentée par M. Maurice Fréchet.

Pour les nombres $R_n^r(a, b)$, définis par (1.1), on indique une suite d'égalités intéressantes. Ces nombres sont liés avec les nombres de Stirling de première espèce S_n^r par l'égalité (1.4). On donne un procédé pour obtenir les formules exprimant $S_{2n}^r, S_{3n}^r, \ldots, S_{kn}^r, \ldots$ comme fonctions des nombres de Stirling $S_n^1, S_n^2, \ldots, S_n^n$.

1. Nous allons définir les nombres $R_n^r(a, b)$ (n, r, entiers non négatifs; a, b, nombres complexes avec $b \neq 0$) au moyen de l'égalité suivante :

$$\prod_{r=0}^{n-1} \{x - (a + br)\} = \sum_{r=0}^{n} R_n^r(a, b)\, x^r. \tag{1.1}$$

Les nombres $R_n^r(a, b)$ vérifient l'équation aux différences finies que voici

$$R_{n+1}^r(a, b) = R_n^{r-1}(a, b) - (a + bn)\, R_n^r(a, b). \tag{1.2}$$

Considérons maintenant l'égalité

$$\prod_{r=0}^{n-1} (x - r) = \sum_{r=1}^{n} S_n^r\, x^r. \tag{1.3}$$

avec

$$S_0^0 = 1, \qquad S_n^0 = 0 \quad (n \geqq 1), \qquad S_n^r = 0 \quad (r > n).$$

A l'égalité (1.3) qui définit les nombres de Stirling de première espèce on peut donner la forme suivante :

$$\prod_{r=0}^{n-1} (bx - br) = \sum_{r=1}^{n} S_n^r\, b^{n-r} (bx)^r$$

ou

$$\prod_{r=0}^{n-1} \{(bx + a) - (br + a)\} = \sum_{r=1}^{n} S_n^r b^{n-r} \{(bx + a) - a\}^r$$

ou bien

$$\prod_{r=0}^{n-1} \{z - (a + br)\} = \sum_{r=1}^{n} S_n^r\, b^{n-r} (z - a)^r, \qquad \text{avec} \quad bx + a = z.$$

Vu l'égalité (1.1), la dernière égalité prend la forme suivante :

$$\sum_{r=0}^{n} R_n^r(a, b)\, z^r = \sum_{r=1}^{n} S_n^r\, b^{n-r}(z-a)^r,$$

d'où il s'ensuit

$$R_n^r(a, b) = \sum_{k=0}^{n-r} (-1)^k a^k b^{n-r-k} \binom{r+k}{k} S_n^{r+k}. \tag{1.4}$$

Par suite, la fonction $R_n^r(a, b)$, donnée par (1.4), est la solution de l'équation aux différences finies (1.2).

2. Les cas particuliers de $R_n^r(a, b)$ sont

$$R_n^r(0, 2) = \sigma_n^r = 2^{n-r} S_n^r, \tag{2.1}$$

$$R_n^r(1, 2) = \tau_n^r = \sum_{k=0}^{n-r} (-1)^k 2^{n-r-k} \binom{r+k}{k} S_n^{r+k}, \tag{2.2}$$

$$R_n^r(0, b) = b^{n-r} S_n^r. \tag{2.3}$$

Entre σ_n^r et τ_n^r il existe les égalités intéressantes

$$\tau_n^r = \sum_{k=0}^{n-r} (-1)^k \binom{r+k}{k} \sigma_n^{r+k},$$

$$\sigma_n^r = \sum_{k=0}^{n-r} \binom{r+k}{k} \tau_n^{r+k}.$$

3. Partons maintenant de l'égalité

$$\prod_{k=0}^{2n-1} (x-k) = \sum_{r=1}^{2n} S_{2n}^r\, x^r, \tag{3.1}$$

avec

$$S_0^0 = 1, \qquad S_{2n}^0 = 0 \quad (n \geq 1), \qquad S_{2n}^r = 0 \quad (r > 2n).$$

L'équation (3.1) s'écrit aussi sous la forme suivante :

$$\left(\sum_{r=1}^{n} \sigma_n^r\, x^r\right)\left(\sum_{r=0}^{n} \tau_n^r\, x^r\right) = \sum_{r=1}^{2n} S_{2n}^r\, x^r.$$

De là, vu les formules (2.1) et (2.2), on trouve

$$S_{2n}^r = \sum_{k=0}^{r} \left\{ 2^{n-r+k} S_n^{r-k} \sum_{v=0}^{n-k} (-1)^v \binom{k+v}{v} 2^{n-k-v} S_n^{k+v} \right\}. \tag{3.2}$$

Grâce à cette formule, le nombre de Stirling S_{2n}^r peut être calculé au moyen des nombres $S_n^1, S_n^2, \ldots, S_n^n$.

Si l'on part de l'égalité

$$(3.3)\qquad \prod_{k=0}^{n-1}(x-3k)=\sum_{r=1}^{n}\mathrm{R}_n^r(0,\,3)\,x^r,$$

on obtient la formule exprimant S_{3n}^r au moyen des $S_n^1, S_n^2, \ldots, S_n^n$.

Pour démontrer ceci, dans (3.3) posons $x-1$ au lieu de x. On obtient

$$(3.4)\qquad \prod_{k=0}^{n-1}(x-3k-1)=\sum_{r=1}^{n}\mathrm{R}_n^r(0,\,3)\,(x-1)^r.$$

Si dans la dernière égalité, on pose $x-1$ au lieu de x, on obtient

$$(3.5)\qquad \prod_{k=0}^{n-1}(x-3k-2)=\sum_{r=1}^{n}\mathrm{R}_n^r(0,\,3)\,(x-2)^r.$$

Après la multiplication des égalités (3.3), (3.4), (3.5), membre à membre, on trouve

$$\prod_{k=0}^{3n-1}(x-k)=\sum_{r=1}^{3n}S_{3n}^r x^r=\left(\sum_{r=1}^{n}3^{n-r}S_n^r x^r\right)\left(\sum_{r=1}^{n}3^{n-r}S_n^r(x-1)^r\right)\left(\sum_{r=1}^{n}3^{n-r}S_n^r(x-2)^r\right).$$

On en tire la formule exprimant S_{3n}^r au moyen de $S_n^1, S_n^2, \ldots, S_n^n$. Le procédé est applicable pour déterminer les $S_{4n}^r, S_{5n}^r, S_{6n}^r, \ldots$. Dans une étude qui paraîtra dans les *Publications de la Faculté d'Électrotechnique de l'Université de Belgrade*, série : *Mathématique et physique*, les résultats de cette Note seront développés.

(*) Séance du 10 avril 1961.

(*Faculté d'Électrotechnique de l'Université de Belgrade, Département mathématique, Belgrade, Yougoslavie.*)

ALGÈBRE. — *Demi-groupes quasi-inversifs.*
Note (*) de M[lle] **Josette Calais**, présentée par M. Henri Villat.

Dans cette Note, nous étudions les demi-groupes quasi-inversifs, c'est-à-dire ceux dans lesquels tout idéal à droite ou à gauche est idempotent; tout demi-groupe inversif (1) est quasi inversif, mais la réciproque n'est pas vraie (2). Nous montrons aussi que le produit de deux quasi-idéaux d'un demi-groupe n'est pas nécessairement un quasi-idéal (3).

Soient un demi-groupe D, l'ensemble $\mathfrak{R}$ de ses idéaux à droite, l'ensemble $\mathfrak{L}$ de ses idéaux à gauche, l'ensemble $\mathfrak{M}$ de ses quasi-idéaux.

1. Propriété 1.1. — *Les deux conditions suivantes sont équivalentes :*

α. *Pour tout* $R \in \mathfrak{R}$, *on a* $R^2 = R$;

β. *Pour tout* $x \in D$, *on a* $x \in xDxD$.

Définition. — *Un demi-groupe quasi-inversif est un demi-groupe dans lequel tout idéal à droite ou à gauche est idempotent.*

Propriété 1.2. — *Une condition nécessaire et suffisante pour que* D *soit quasi inversif est que, pour tout* $x \in D$, *il existe* a, b, a', b', $\in D$ *tels que*

$$(1) \qquad x = xaxb \quad \text{et} \quad x = a'xb'x.$$

Conséquence. — *Si* D *est quasi-inversif, quel que soit* $x \in D$, xD *est le plus petit idéal à droite contenant* x.

Propriété 1.3. — *Si, pour tout* $x \in D$, *il existe* a, b, $u \in D$ *tels que*

$$x = xaxb \quad \text{et} \quad x = ux^2 \quad (\text{D } \textit{est inversif}).$$

Propriété 1.4. — *Une condition nécessaire et suffisante pour que* D *soit inversif est que, pour tout* $x \in D$, *il existe* a, b, $c \in D$ *tels que*

$$(1') \qquad x = xaxb \quad \text{et} \quad x = cxax.$$

Les relations (1′) ne sont autres que les relations (1) avec la condition supplémentaire : $b' = a$. Le contre-exemple suivant montre que *les relations* (1) *ne sont pas suffisantes pour que* D *soit inversif.*

Exemple. — Soit D_1 un demi-groupe non inversif. A tout $x \in D_1$, associons quatre éléments a_x, b_x, a'_x, b'_x. Soit Δ_1 l'ensemble de ces éléments. Nous considérons l'ensemble des mots M, non vides, formés à l'aide des éléments de D_1 et de Δ_1. Nous appellerons *réduction* effectuée sur M l'une ou l'autre des opérations suivantes :

1° Remplacement du groupement $x.y$ (x, $y \in D_1$) par l'élément xy de D_1;

2° Remplacement :

soit du groupement $x.a_x.x.b_x$ par $x \in D_1$,
soit du groupement $a'_x.x.b'_x.x$ par $x \in D_1$,
soit du groupement $x.a_y.y.b_y$ par $x \in D_1$ si $x = ty$ dans D_1,
soit du groupement $a'_z.z.b'_z.x$ par $x \in D_1$ si $x = zu$ dans D_1.

En effectuant successivement, et *autant de fois qu'il est possible*, les réductions 1° et 2° sur M, nous obtenons un mot M_1 dit *irréductible*.

Nous démontrons qu'étant donné un mot M, quel que soit l'ordre dans lequel on effectue les réductions, on obtient toujours le même mot irréductible M_1. Nous pouvons alors définir le produit de deux mots irréductibles. L'ensemble des mots irréductibles est ainsi un demi-groupe D_2 tel que $D_1 \subset D_2$.

De plus, nous démontrons que $x \in D_1$ et $x \notin x D_1 x$ entraînent $x \notin x D_2 x$.

Comme nous avons construit D_2 à partir de D_1, nous construisons D_3 à partir de D_2. La construction se poursuit par récurrence. Nous obtenons une suite dénombrable de demi-groupes : $D_1 \subset D_2 \subset D_3 \subset \ldots \subset D_n \subset \ldots$ et le demi-groupe $D = \bigcup_{n=1}^{\infty} D_n$ est quasi-inversif mais non inversif.

2. Propriété 2.1. — *Si* D *est quasi-inversif, quel que soit* $x \in D$, $xD \cap Dx$ *est le plus petit quasi-idéal contenant* x.

Propriété 2.2. — *Les conditions suivantes sont équivalentes :*

α. D *est quasi inversif;*

β. *Pour tout* $M \in \mathfrak{M} : M = (MD)^2 \cap (DM)^2$;

γ. *Pour tout* $R \in \mathfrak{R}$ *et tout* $L \in \mathfrak{L} : R \cap L = (RLD)^2 \cap (DRL)^2$.

L. Kovacs ([3]) a démontré le théorème suivant : *Une condition nécessaire et suffisante pour qu'un* anneau A *soit régulier* (*au sens de von Neumann*) *est que, pour tout idéal à droite* R *et tout idéal à gauche* L, $RL = R \cap L$.

Ce théorème peut être démontré pour les demi-groupes inversifs. Il montre que dans un demi-groupe inversif D, RL est un quasi-idéal quels que soient $R \subset \mathfrak{R}$ et $L \in \mathfrak{L}$. Plus généralement, nous avons la propriété suivante ([4]) : si D est inversif, le produit de deux quasi-idéaux est un quasi-idéal. Le demi-groupe D de l'exemple précédent montre qu'*en général le produit de deux quasi-idéaux d'un demi-groupe n'est pas nécessairement un quasi-idéal.*

En effet, soit $x \in D$ et $x \notin xDx$. Puisque D est quasi inversif,

$$x \in xD = xDxD \quad \text{et} \quad x \in Dx = DxDx,$$

xD et Dx sont des quasi-idéaux de D. Si leur produit xDx était un quasi-idéal, on aurait $(xDx)D \cap D(xDx) \subseteq xDx$, c'est-à-dire $xDxD \cap DxDx \subseteq xDx$; par suite x appartiendrait à xDx, ce qui est contraire à l'hypothèse.

Théorème 2.1. — *Une condition nécessaire et suffisante pour qu'un demi-groupe* D *soit inversif est que, quels que soient* $R \in \mathfrak{R}$ *et* $L \in \mathfrak{L}$, *on ait*

(1) $R^2 = R$;

(2) $L^2 = L$;

(3) RL *est un quasi-idéal.*

Nous savons que les conditions (1) et (2) n'entraînent pas (3). D'autre part, en prenant comme exemple le demi-groupe de Baer et Levi ([5]), on voit que les conditions (2) et (3) n'entraînent pas (1).

PROPRIÉTÉ 2.3. — *Les deux conditions suivantes sont équivalentes :*

α. *Pour tout* $R \in \mathfrak{R}$ *et tout* $L \in \mathfrak{L}$, $(R \cap L)^2 = R \cap L$,

β. *Pour tout* $x \in D$, *on a* $x \in x D x^2 D x$.

On remarque que la condition α est équivalente à la condition : $M^2 = M$ pour tout $M \in \mathfrak{M}$. D'autre part, un demi-groupe D vérifiant la condition β est réunion de demi-groupes simples inversifs ([6]).

THÉORÈME 2.2. — *Dans un demi-groupe* D *les deux conditions suivantes sont équivalentes :*

1° *tout quasi-idéal de* D *est idempotent;*

2° D *est réunion de demi-groupes simples inversifs.*

Tout demi-groupe inversif n'est pas réunion de demi-groupes simples inversifs ([6]), donc les quasi-idéaux d'un demi-groupe inversif ne sont pas nécessairement idempotents.

3. *Remarques.* — Les propriétés 1.1, 1.2, 1.4, 2.1, 2.2 peuvent être démontrées pour les anneaux. D'autre part dans un anneau A les conditions suivantes sont équivalentes :

1° A est régulier sans élément nilpotent non nul;

2° $x \in x^2 A$, quel que soit $x \in A$;

3° $x \in x A x^2 A x$, quel que soit $x \in A$;

4° $(R \cap L)^2 = R \cap L$, quel que soit l'idéal à droite R et l'idéal à gauche L;

5° $M^2 = M$, quel que soit le quasi-idéal M.

De plus, on démontre que, dans un anneau régulier sans élément nilpotent non nul, tout idéal à gauche ou à droite est bilatère et par suite tout quasi-idéal est un idéal bilatère. Mais comme le montre l'anneau des matrices carrées d'ordre 2 sur un corps K, tout anneau régulier n'est pas sans élément nilpotent non nul.

(*) Séance du 10 avril 1961.

(1) *Cf.* G. THIERRIN, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 376.

(2) Ce problème a été posé à propos des anneaux réguliers par L. KOVACS. *Publication Mathematicæ*, 4, fasc. 3-4, Debrecen, 1956, p. 465.

(3) *Cf.* O. STEINFELD, *Publ. Math.*, 4, fasc. 3-4, Debrecen, 1956, p. 265.

(4) *Cf.* S. LAJOS, *Congrès de mathématiques hongrois*, t. II, 1960, p. 42.

(5) *Cf.* R. BAER et F. LEVI, *Sitzungsb. der Heidelberger Akad. der Wissenschaften*, n° 18, 1932, p. 7.

(6) *Cf.* R. CROISOT, *Ann. scient. Éc. Norm. Sup.*, 70, 1953, p. 370.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les distributions prolongeant canoniquement certaines fonctions à singularités.* Note (*) de M. **Georges Pupion** [1], présentée par M. Jacques Hadamard.

1. Désignons par $\mathcal{E}\ (x_1,\ \ldots,\ x_p)$ l'espace vectoriel sur R des fonctions à valeurs réelles définies sur le complémentaire, dans R^p, des hyperplans $x_i = 0\ (i = 1, 2, \ldots, p)$.

Soit $E\,(x_1,\ \ldots,\ x_p)$ le sous-espace de $\mathcal{E}\,(x_1,\ \ldots,\ x_p)$ engendré par la famille

$$f^{\alpha_1\ldots\alpha_p}_{n_1\ldots n_p} = \frac{\partial^{n_1+\ldots+n_p}}{\partial x_1^{n_1}\ldots\partial x_p^{n_p}}\left(\prod_{1\leq i\leq p}(\log|x_i|)^{\alpha_i}\right);$$

α_i et n_i entiers $\geqq 0$. On montre que la famille des fonctions $f^{\alpha_1\ldots\alpha_p}_{n_1\ldots n_p}$, et la famille des fonctions

$$h^{\alpha_1\ldots\alpha_p}_{n_1\ldots n_p} = \prod_{1\leq i\leq p}(\log|x_i|)^{\alpha_i}\prod_{1\leq i\leq p}x_i^{-n_i}$$

forment chacune respectivement une base de $E\,(x_1,\ \ldots,\ x_p)$. On désigne par $\mathcal{D}$ la famille des fonctions C^∞ à support compact dans R^p.

Lemme. — *Soit* $f = \sum_{(\alpha),(n)} K^{\alpha_1\ldots\alpha_p}_{n_1\ldots n_p} f^{\alpha_1\ldots\alpha_p}_{n_1\ldots n_p} \in E\ (x_1,\ \ldots,\ x_p)$. *La fonctionnelle* $T f[\varphi]$ *définie sur les fonctions* $\varphi\ (x_1,\ \ldots,\ x_p) \in \mathcal{D}$, *par*

$$T f[\varphi] = \sum_{(\alpha),(n)}(-1)^{\sum_{1\leq i\leq p} n_i} K^{\alpha_1\ldots\alpha_p}_{n_1\ldots n_p}\int_{R^p}\prod_{1\leq i\leq p}(\log|x_i|)^{\alpha_i}\frac{\partial^{n_1+\ldots+n_p}}{\partial x_1^{n_1}\ldots\partial x_p^{n_p}}(\varphi)\,dx_1\ldots dx_p$$

est une distribution qui vérifie les conditions :

a. $T f[\varphi] = \int_{R^p} f\varphi\,dx_1\ldots dx_p$ *lorsque* f *est localement sommable sur le support de* φ.

b. $T\sum_i K_i f_i[\varphi] = \sum_i K_i\, T f_i[\varphi]$ *si* $K_i \in R$, *si* $f_i \in E\,(x_1,\ \ldots,\ x_p)$ *et si* $\sum_i$ *désigne une somme finie.*

c. $T\prod_{1\leq i\leq p} x_i^{m_i} f[\varphi] = T f\left[\prod_{1\leq i\leq p} x_i^{m_i}\varphi\right]$; ($m_i$ entier $\geqq 0$).

d. $DT f[\varphi] = TD f[\varphi]$ *si* D *désigne un opérateur différentiel à coefficients constants.*

Toute distribution vérifiant a, b, c, d est égale à $T f$.

On démontre (a) à l'aide d'intégrations par parties; (b) et (d) résultent immédiatement de la définition; la propriété (c) s'établit d'abord pour une variable, par récurrence sur n, en utilisant (d); l'unicité résulte de la propriété (d).

Remarque. — Si $f = \sum_{(\alpha),(n)} k_{n_1\ldots n_p}^{\alpha_1\ldots\alpha_p} h_{n_1\ldots n_p}^{\alpha_1\ldots\alpha_p}$, on démontre, en utilisant la propriété d'unicité que

$$\mathrm{T}f[\varphi] = \sum_{(\alpha),(n)} k_{n_1\ldots n_p}^{\alpha_1\ldots\alpha_p} \lim_{\varepsilon\to 0} \int_{|x_i|\geq\varepsilon\,(i=1,\ldots,p)} \prod_{1\leq i\leq p} (\log|x_i|)^{\alpha_i} \times \prod_{1\leq i\leq p} x_i^{-n_i} \varphi^{n_1\ldots n_p}(x_1, \ldots, x_p)\, dx_1 \ldots dx_p,$$

où

$$\begin{aligned}\varphi^{n_1\ldots n_p}(x_1, \ldots, x_p) = \varphi(x_1, \ldots, x_p) &- \sum_{1\leq i\leq p} \left\{ \sum_{0\leq\lambda\leq n_i-2}' \frac{x_i^\lambda}{\lambda!} \frac{\partial^\lambda}{\partial x_i^\lambda} (\varphi(x_1, \ldots, x_{i-1}, 0, x_{i+1}, \ldots, x_p)) \right\} \\ &+ \sum_{1\leq i<j\leq p} \left\{ \sum_{0\leq\lambda\leq n_i-2}' \sum_{0\leq\mu\leq n_j-2}' \frac{x_i^\lambda}{\lambda!} \frac{x_j^\mu}{\mu!} \frac{\partial^{\lambda+\mu}}{\partial x_i^\lambda \partial x_j^\mu} (\varphi(x_1, \ldots, x_{i-1}, 0, x_{i+1}, \ldots, x_{j-1}, 0, x_{j+1}, \ldots, x_p)) \right\} - \ldots,\end{aligned}$$

$\sum_{0\leq\lambda\leq n_i-2}'$ désignant la somme formée sur l'ensemble des entiers positifs $\lambda \leq n_i - 2$, qui ont même parité que n_i.

2. L'espace $\mathcal{E}(x_1, \ldots, x_p)$ peut être considéré comme un module sur l'anneau des fonctions C^∞ sur R^p. Soit $\mathcal{F}(x_1, \ldots, x_p)$ le sous-module de $\mathcal{E}(x_1, \ldots, x_p)$ engendré par la famille $h_{n_1\ldots n_p}^{\alpha_1\ldots\alpha_p}$. On déduit du lemme :

Théorème I. — *Soit*

$$F = \sum_{(\alpha),(n)} \lambda_{n_1\ldots n_p}^{\alpha_1\ldots\alpha_p}(x_1, \ldots, x_p)\, h_{n_1\ldots n_p}^{\alpha_1\ldots\alpha_p} \in \mathcal{F}(x_1, \ldots, x_p).$$

La fonctionnelle $\mathcal{T}F[\varphi]$ *définie sur les fonctions* $\varphi \in \mathcal{D}$ *par*

$$\mathcal{T}F[\varphi] = \sum_{(\alpha),(n)} \mathrm{T}\, h_{n_1\ldots n_p}^{\alpha_1\ldots\alpha_p} [\lambda_{n_1\ldots n_p}^{\alpha_1\ldots\alpha_p} \varphi]$$

est une distribution qui vérifie les conditions :

a. $\mathcal{T}F[\varphi] = \int_{R^p} F\varphi\, dx_1 \ldots dx_p$ *lorsque* F *est localement sommable sur le support de* φ.

b. $\mathcal{T}\sum_i F_i[\varphi] = \sum_i \mathcal{T}F_i[\varphi]$ *si* $\sum_i$ *est une somme finie et si* $F_i \in \mathcal{F}(x_1, \ldots, x_p)$.

c. $\mathcal{T}\alpha F[\varphi] = \mathcal{T}F[\alpha\varphi]$ *si* $\alpha(x_1, \ldots, x_p)$ *est une fonction* C^∞.

d. $D\,\mathcal{C}\,F[\varphi] = \mathcal{C}DF[\varphi]$ *si* D *est un opérateur différentiel à coefficients* C^∞.

Toute distribution vérifiant (*a*), (*b*), (*c*), (*d*) *est égale à* $\mathcal{C}F$.

Corollaire. — *Soient p fonctions* $g_i(x_1, \ldots, x_p)$ C^∞ *sur un ouvert* Ω *de* R^p *telles que l'application* $g : x_i \to g_i$ $(i = 1, \ldots, p)$ *de* Ω *sur un ouvert de* R^p *soit biunivoque. Soit* $\mathcal{F}^*_{(\Omega)}(g_1, \ldots, g_p)$ *le module des combinaisons linéaires d'éléments de la famille*

$$\prod_{1\leq i\leq p} (\log|g_i|)^{\alpha_i} \prod_{1\leq i\leq p} g_i^{-n_i}\, dx_1 \wedge \ldots \wedge dx_p$$

à coefficients dans l'anneau des fonctions C^∞ *à support compact dans* Ω. *Alors, pour toute forme différentielle* $F \in \mathcal{F}^*_{(\Omega)}(g_1, \ldots, g_p)$, *il existe un courant et un seul satisfaisant aux conditions* (*a*), (*b*), (*c*), (*d*) *du théorème.*

3. Soient $g_1, \ldots, g_p$, p fonctions C^∞ sur R^p telles que

$$\Delta = \frac{D(g_1, \ldots, g_p)}{D(x_1, \ldots, x_p)} \neq 0 \quad \text{sur } R^p.$$

Soit $\mathcal{F}(g_1, \ldots, g_p)$ le module de fonctions engendré par la famille

$$\prod_{1\leq i\leq p} (\log|g_i|)^{\alpha_i} \prod_{1\leq i\leq p} g_i^{-n_i} \qquad (\alpha_i \text{ et } n_i \text{ entiers positifs})$$

sur l'anneau des fonctions C^∞ sur R^p; d'après le n° 1, un autre système de générateurs est constitué par les fonctions $F^{\alpha_1\ldots\alpha_p}_{n_1\ldots n_p}$ obtenues par substitution de g_i à X_i dans $(\partial^{n_1+\ldots+n_p}/\partial X_1^{n_1}\ldots dX_p^{n_p})\left(\prod_{1\leq i\leq p} (\log|X_i|^{\alpha_i}\right)$.

A l'aide d'une partition de l'unité sur R^p et du Corollaire, on obtient :

Théorème II. — *Soit* $F \in \mathcal{F}(g_1, \ldots, g_p)$; *il existe une distribution* θF *et une seule définie sur les fonctions* $\varphi \in \mathcal{D}$ *et possédant les propriétés* (*a*), (*b*), (*c*), (*d*) *de la distribution* $\mathcal{C}F$ *du théorème* I.

L'expression de $\theta F[\varphi]$ *lorsque* F *est le générateur* $F^{\alpha_1\ldots\alpha_p}_{n_1\ldots n_p}$ *est*

$$\theta F^{\alpha_1\ldots\alpha_p}_{n_1\ldots n_p} = (-1)^{\sum\limits_{1\leq i\leq p} n_i} \int \prod_{1\leq i\leq p} (\log|g_i|)^{\alpha_i} \frac{\partial^{n_1+\ldots+n_p}}{\partial g_1^{n_1}\ldots\partial g_p^{n_p}}\left(\frac{\varphi}{\Delta}\right) \Delta\, dx_1 \ldots dx_p$$

où, pour toute fonction $H(x_1, \ldots, x_p)$ C^∞, *on pose*

$$\frac{\partial}{\partial g_i} H(x_1, \ldots, x_p) = \frac{D(g_1, \ldots, g_{i-1}, H, g_{i+1}, \ldots, g_p)}{D(x_1, \ldots, x_p)} \frac{1}{\Delta}.$$

(*) Séance du 5 avril 1961.

(1) M. Veloso publiera prochainement, dans *Portugalia Mathematica*, une étude sur un problème analogue.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la définition des séries de base de polynomes.* Note (*) de M. **Maurice Falgas**, présentée par M. Paul Montel.

Le but de cette Note est de préciser une définition donnée antérieurement ([1]) et de l'étendre à des espaces de fonctions holomorphes locales généralisées à valeurs dans un espace vectoriel topologique localement convexe vérifiant la propriété suivante :

A. *L'enveloppe convexe équilibrée de tout compact est un compact.*

1. Notations. — $Q = \{ q_0, q_1, \ldots, q_m, \ldots \}$ est une base donnée sur l'espace vectoriel $\mathfrak{P}$ des polynomes de la variable complexe z à coefficients dans le corps C des complexes.

$S_Q(E)$ est l'espace vectoriel des séries de la forme

$$(1) \qquad \sum_{m=0}^{\infty} \vec{a}_m q_m \qquad (\vec{a} \in \hat{E} \text{ complété de } E).$$

Si $\hat{E} \equiv C$, nous posons $\vec{a}_m = a_m \in C$ et $S_Q(C) = S_Q$.

$S_Q(E)$ est isomorphe algébriquement à $(\hat{E})^N$ (N est l'ensemble des entiers naturels). Nous pouvons le munir de la topologie produit image de celle de $(\hat{E})^N$. Si E est localement convexe métrisable $S_Q(E)$ est un Fréchet. S_Q est même nucléaire.

$\mathcal{H}$ est un espace vectoriel topologique localement convexe de fonctions holomorphes locales à valeurs dans C. On suppose de plus $\mathfrak{P} \subset \mathcal{H}$. $\mathcal{H}(E)$ est l'ensemble des fonctions à valeurs dans E qui appartiennent scalairement à $\mathcal{H}$.

$\mathcal{K}$ est un espace vectoriel de séries de la forme (1) à coefficients dans C et convergentes dans $\mathcal{H}$. Nous dirons que $\mathcal{K}$ vérifie la propriété B si :

B. *Deux séries distinctes quelconques de $\mathcal{K}$ admettent des sommes distinctes dans $\mathcal{H}$.*

$\mathcal{K}(E)$ sera l'ensemble des séries de la forme (1) qui appartiennent scalairement à $\mathcal{K}$.

On sait qu'à toute fonction holomorphe dans un domaine D et à valeurs dans E, on peut associer une application linéaire de E' dans l'espace des fonctions holomorphes dans D. En utilisant des topologies convenables on peut, dans un sens ou dans l'autre, définir des injections au moyen de cette correspondance. Les propriétés qu'on obtient ne sont pas particulières aux fonctions holomorphes et ces propriétés ou au moins des propositions très voisines à la fois par leurs énoncés et leurs démonstrations ont déjà été données par A. Grothiendieck.

$\mathcal{L}(E'_\tau, \mathcal{H})$ désigne l'ensemble des applications linéaires continues de E'_τ (E' muni de la topologie de Mackey) dans $\mathcal{H}$. Le théorème de Banach-Steinhaus fournit la proposition suivante :

PROPOSITION I. — *Si* D *est un domaine borné du plan complexe, si* $\mathcal{H}$ (E) (resp. $\mathcal{H}$) *désigne l'ensemble de toutes les fonctions holomorphes dans* D *à valeurs dans* E (resp. C), *si la topologie de* $\mathcal{H}$ *est plus fine que la topologie de la convergence finie sur* D, *si pour tout* $\vec{k} \in \mathcal{K}(E)$ *et* $\vec{e}' \in E'$ *la série* $\langle \vec{k}, \vec{e}' \rangle$ *converge dans* $\mathcal{H}$, *enfin si* E *est semi-réflexif, alors* $\vec{k}$ *converge dans* $\mathcal{H}_c(E)$ *vers un élément de* $\mathcal{H}(E)$. [$\mathcal{H}_c(E)$ *est* $\mathcal{H}(E)$ *identifié à un sous-espace de* $\mathcal{L}(E'_\tau, \mathcal{H})$ *et muni de la topologie de la convergence compacte sur* E'_τ.]

$\mathcal{K}_Q(E)$ est $\mathcal{K}(E)$ muni de la topologie induite par celle de $S_Q(E)$. Alors $\mathcal{K}_Q \otimes E$ est un sous-espace dense de $\mathcal{K}_Q(E)$ et la topologie induite sur $\mathcal{K}_Q \otimes E$ par celle de $\mathcal{K}_Q(E)$ est identique à la topologie de $\mathcal{K}_Q \otimes_\varepsilon E$ et à celle de $\mathcal{K}_Q \otimes_\pi E$.

Nous désignons par $\vec{\varphi}_m$ l'application linéaire de $\mathcal{K}_Q(E)$ dans E qui à tout $\vec{k}$ de la forme

$$\vec{k} = \sum_{m=0}^{\infty} \vec{k}_m q_m \tag{2}$$

et appartenant à $\mathcal{K}(E)$, associe le coefficient $\vec{k}_m$ de (2).

Si $E \equiv C$, alors $\vec{\varphi}_m$ est une forme linéaire sur $\mathcal{K}$ que nous désignons par Φ_m. Nous représentons par $\Phi_Q(E)$ (resp. Φ_Q) l'espace vectoriel engendré par les $\vec{\varphi}_m$ (resp. φ_m).

Lorsque $\mathcal{K}$ est identique à $\mathcal{T}$, la condition de convergence est réalisée trivialement et les espaces $\mathcal{T}_Q(E)$, $\mathcal{K}_Q \otimes_\varepsilon E$, $\mathcal{K}_Q \otimes_\pi E$ sont isomorphes.

THÉORÈME 1. — *Etant donné deux bases* Q *et* R, *pour que la topologie de* $\mathcal{T}_Q(E)$ *soit plus fine que la topologie de* $\mathcal{T}_R(E)$, *il faut et il suffit que l'une ou l'autre des deux conditions suivantes soient vérifiées :*

a. $\Phi_Q \supset \Phi_R$.

b. Si l'on pose $q_n = \sum_{n=0}^{\infty} \alpha_{nm} r_m$ (*avec pour chaque* n, $\alpha_{nm} = 0$ *sauf pour un nombre fini de valeurs de* m), *alors quel que soit* m *donné*, $\alpha_{nm} = 0$ *sauf pour un nombre fini de valeurs de* n.

2. LA DÉFINITION DES SÉRIES DE BASE. — Soit $\mathcal{G}(E)$ un espace vectoriel topologique de fonctions holomorphes locales généralisées à valeurs dans E, tel que $\mathcal{T}(E) \subset \mathcal{G}(E)$ et tel que toutes les séries de $\mathcal{K}_Q(E)$ convergent dans $\mathcal{G}(E)$. Soient $\mathcal{G}_0(E)$ le sous-espace de $\mathcal{G}(E)$ formé par les sommes des séries de $\mathcal{K}_Q(E)$ et θ l'application canonique de $\mathcal{K}_Q(E)$ sur $\mathcal{G}_0(E)$.

Soit Γ un espace vectoriel topologique dont Π est un sous-espace partout dense et u une épijection continue de Γ sur $\mathcal{G}(E)$ dont nous désignons

la restriction à Π par u_0 et enfin soit φ_0 une épijection continue de Π sur $\mathcal{K}_Q(E)$ telle que

$$u_0 = \theta \varphi_0,$$

φ_0 se prolonge en une application continue φ de Γ dans $S_Q(E)$. Dans ces conditions, nous dirons que $\vec{\sigma} \in S_Q(E)$ est une série de base de $\vec{f} \in \mathcal{G}(E)$, lorsque

$$\varphi^{-1}(\vec{\sigma}) \cap u^{-1}(\vec{f})$$

n'est pas vide. Si $\gamma \in \Gamma$ vérifie

$$\vec{\sigma} = \varphi(\gamma), \qquad \vec{f} = u(\gamma),$$

nous dirons que $\vec{\sigma}$ *est la série de base de* $\vec{f}$ *associée à* γ.

On peut sans restreindre la généralité de cette définition supposer de plus que $u^{-1}(o) \cap \varphi^{-1}(o)$ est uniquement formé par l'élément o de Γ.

(*) Séance du 10 avril 1961.

(1) *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2705.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la convergence presque partout des séries de Fourier.* Note (*) de M. **Zygmunt Zahorski**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

L'auteur a démontré l'hypothèse de N. N. Lusin posée en 1915 sur la convergence presque partout des séries trigonométriques de Fourier des fonctions à carré sommable (dans le sens de Lebesgue).

Lemme 1. — *S'il existe une fonction $f \in L^2$ dont la série de Fourier est divergente sur un ensemble de mesure positive, alors* $\lim\limits_{n \to \infty} J(n) = +\infty$, *où*

$$J(n) = \max_{\sigma} \int_0^{2\pi} \max_{0 \leq k \leq n} |S_k(x)|\, dx,$$

σ désignant la sphère $\sum\limits_{j=0}^{n} a_j^2 = 1$ *et* $S_k(x) = \sum\limits_{j=0}^{k} a_j \cos jx$.

La démonstration se déduit facilement de ce que, sur un certain ensemble E de mesure positive, l'oscillation de la série est plus grande que $\delta > 0$. Cette oscillation ne change pas lorsqu'on écarte un nombre fini des termes de la série. En excluant les termes convenables, on peut faire la somme des carrés de coefficients arbitrairement petite. D'autre part, prenant un nombre fini convenablement grand des termes restants, on peut arbitrairement rapprocher la distribution de leurs sommes partielles de la distribution des sommes partielles de la série entière. En multipliant les termes ainsi choisis par une constante, suffisamment grande pour que la somme des carrés de leurs coefficients soit après multiplication 1, nous augmentons l'oscillation. Comme il est évident, on peut l'augmenter arbitrairement, en réalisant $\max\limits_{0 \leq j \leq n} |S_j(x)| > M$ sur un ensemble de mesure $> |E|/2$, d'où $J(n) > M|E|/2$ et vu le caractère arbitraire de M, $\lim\limits_{n \to \infty} J(n) = +\infty$.

Lemme 2. — *La fonction* J (*n*) *est bornée.*

Esquisse de la démonstration. — On a

$$\int_0^{2\pi} \max_{0 \leq k \leq n} |S_k(x)|\, dx \leq c + 2 . \max_{\{f_k\}} \int_0^{2\pi} \sum_{k=0}^{n} f_k(x)\, S_k(x)\, dx,$$

où

$$f_k(x) \geq 0, \quad \sum_{k=0}^{n} f_k(x) = 1.$$

Une transformation facile donne

$$\int_0^{2\pi} \sum_{k=0}^{n} f_k(x)\, S_k(x)\, dx = \sum_{k=0}^{n} a_k \int_0^{2\pi} \sum_{=k}^{n} f_j(x) \cos kx\, dx.$$

Je pose

$$F_k(x) = \sum_{=k}^{n} f_j(x), \qquad b_k = \int_0^{2\pi} F_k(x) \cos kx\, dx,$$

et j'obtiens

$$J(n) \leqq c + 2 . \max_{\sigma} \max_{\{f_k\}} \sum_{k=0}^{n} a_k b_k = c + 2 . \max_{\{f_k\}} \max_{\sigma} \sum_{k=0}^{n} a_k b_k = c + 2 . \max_{\{f_k\}} \sqrt{\sum_{k=0}^{n} b_k^2}$$

Il suffit de démontrer que $\max\limits_{\{f_k\}} \sum\limits_{k=0}^{n} b_k^2$ est une fonction bornée de la variable n. Il est connu, qu'en choisissant pour $f_k(x) \geqq 0$ les polynomes trigonométriques d'un degré suffisamment grand, nous avons

$$f_k(x) = \left| \sum_{m=0}^{N} a_{mk} e^{imx} \right|^2 .$$

Ceci permet de présenter $\sum\limits_{k=0}^{n} b_k^2$ comme la forme d'Hermite de quatrième degré des variables complexes a_{mk}. En remplaçant la condition $\sum\limits_{k=0}^{n} f_k(x) \leqq 1$ par la condition $\int_0^{2\pi} \left(\sum\limits_{k=0}^{n} f_k(x) \right)^2 dx \leqq 2\pi$ et par la condition que la somme des coefficients de Fourier ayant des indices positifs de la fonction $\sum\limits_{k=0}^{n} f_k(x)$ égale 0, nous obtiendrons, après l'expression des coefficients des fonctions $f_k(x)$ par des formes quadratiques d'Hermite des variables a_{mk}, que $\Phi(a_{mk}) \leqq 2\pi$, $\Psi(a_{mk}) = 0$. Ici Φ est la forme du quatrième degré; Ψ, la forme quadratique des variables a_{mk}. En remplaçant les formes du quatrième degré par des formes quadratiques et la forme quadratique par la forme linéaire, choisies de telle façon que le maximum augmente (mais pas trop) j'obtiens l'évaluation du maximum de la forme quadratique $\alpha(a_{mk})$ sous les conditions $\beta(a_{mk}) = 2\pi$, $\gamma(a_{mk}) = 0$, où β est une forme quadratique; γ, une forme linéaire. Je résous ce problème à l'aide de deux multiplicateurs de Lagrange λ et μ, en recherchant le maximum de la fonction $\alpha(a_{mk}) - \lambda . \beta(a_{mk}) - \mu . \gamma(a_{mk})$. Je trouve que le maximum considéré est borné avec n croissant d'une façon illimitée. Il résulte immédiatement des lemmes 1 et 2 le théorème suivant :

THÉORÈME. — *La série trigonométrique de Fourier d'une fonction arbitraire de classe* L^2 *est convergente presque partout.*

COROLLAIRE. — *La série trigonométrique de Fourier de toute fonction continue* (en chaque point) *et finie est convergente presque partout.*

C'est une solution négative du problème posé par du Bois-Reymond en 1873 (¹). Au contraire l'hypothèse de Lusin se trouve confirmée (²).

(*) Séance du 5 avril 1961.

(¹) P. DU BOIS-REYMOND, *Göttinger Nachrichten*, 1873, p. 571-584; *Münch. Abh.*, 12, 1876, II, p. I-XXIII et p. 1-103.

(²) N. LUSIN, *L'intégrale et la série trigonométrique* (Thèse, Moscou, 1915) (en russe).

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les sommes partielles des séries de Fourier.* Note (*) de M[lle] **Janina Śladkowska**, transmise par M. Wacław Sierpiński.

L'auteur applique la méthode de M. Z. Zahorski résumée dans sa Note : *Sur la convergence presque partout des séries de Fourier.* On obtient une simplification de la démonstration et une amélioration du résultat de Zahorski sur la convergence de la série de Fourier presque partout. A savoir la majorante des sommes partielles de la série trigonométrique de Fourier de la fonction de classe L^2 est non seulement intégrable, ce qu'a prouvé Zahorski, mais elle est elle-même une fonction de classe L^2.

Je démontre qu'à l'aide de la méthode de M. Z. Zahorski, qui s'est servi des formes quadratiques pour analyser les sommes partielles des séries de Fourier, on peut évaluer la fonction $W(n) = \max_\sigma \int_0^{2\pi} \max_{0 \leq k \leq n} S_k^2(x)\, dx$, où σ désigne la sphère $\sum_{j=0}^{n} a_j^2 = 1$, $S_k(x) = \sum_{j=0}^{k} a_j \cos jx$. A cet effet il y a lieu d'analyser le maximum de la forme quadratique à une seule (et non deux) condition : qu'une autre forme quadratique est ≤ 1. S'il existe une constante $b < +\infty$ telle que pour chaque n il y a $W(n) \leq b$, alors pour une suite arbitraire $\{a_j\}$ telle que $\sum_{j=0}^{\infty} a_j^2 \leq 1$ nous avons pour chaque n,

$$\sum_{j=0}^{n} a_j^2 \leq 1, \qquad \int_0^{2\pi} \max_{0 \leq k \leq n} S_k^2(x)\, dx \leq W(n) \leq b.$$

En désignant par $\Omega(x) = \sup_k |S_k(x)| = \lim_{n \to \infty} \max_{0 \leq k \leq n} |S_k(x)|$ la majorante des modules de toutes les sommes partielles $S_k(x)$ nous avons en vertu du théorème sur l'intégrale de la suite monotone des fonctions

$$\int_0^{2\pi} \Omega^2(x)\, dx = \lim_{n \to \infty} \int_0^{2\pi} \max_{0 \leq k \leq n} S_k^2(x)\, dx \leq b.$$

Théorème. — *La fonction* $W(n)$ *est bornée, la majorante* $\Omega(x)$ *est une fonction de classe* L^2.

Esquisse de la démonstration. — Je désigne par $f_k(x)$ les fonctions mesurables telles que $\int_0^{2\pi} \left(\sum_{k=0}^{n} |f_k(x)| \right)^2 dx \leq 1$. Alors

$$\int_0^{2\pi} \sum_{k=0}^{n} f_k(x) S_k(x)\, dx \leq \int_0^{2\pi} \max_{0 \leq k \leq n} |S_k(x)| \sum_{k=0}^{n} |f_k(x)|\, dx \leq \sqrt{\int_0^{2\pi} \max_{0 \leq k \leq n} S_k^2(x)\, dx}.$$

Choisissons $f_k(x)$ de telle façon, que pour chaque x tout au plus une fonction $f_{k(x)}(x) \neq 0$, à savoir la fonction à un tel indice $k(x)$ que

$$|S_{k(x)}(x)| = \max_{0 \leq k \leq n} |S_k(x)| \quad \text{et} \quad f_{k(x)}(x) = \frac{S_{k(x)}(x)}{\sqrt{\int_0^{2\pi} S^2_{k(x)}(x)\, dx}}.$$

Alors tous les signes $\leq$ dans les inégalités précédentes deviendront des signes $=$, d'où

$$\max_{\{f_k\}} \int_0^{2\pi} \sum_{k=0}^{n} f_k(x) S_k(x)\, dx = \sqrt{\int_0^{2\pi} \max_{0 \leq k \leq n} S_k^2(x)\, dx}.$$

En choisissant pour $f_k(x)$ les fonctions ≥ 0, mais en admettant en cas de nécessité le changement de signe de tous les a_j, nous aurons par analogie

$$\frac{1}{2}\sqrt{\int_0^{2\pi} \max_{0 \leq k \leq n} S_k^2(x)\, dx} \leq \max_{\{f_k\}} \int_0^{2\pi} \sum_{k=0}^{n} f_k(x) S_k(x)\, dx \leq \sqrt{\int_0^{2\pi} \max_{0 \leq k \leq n} S_k^2(x)\, dx}.$$

Prenant dans ces inégalités de deux côtés max dans la sphère σ par rapport aux variables a_j, j'obtiens

$$\frac{1}{2}\sqrt{W(n)} \leq \max_{\sigma} \max_{\{f_k\}} \int_0^{2\pi} \sum_{k=0}^{n} f_k(x) S_k(x)\, dx \leq \sqrt{W(n)}.$$

Le problème que la fonction $W(n)$ est bornée est donc équivalent au problème d'évaluation de la fonction $W^*(n) = \max_{\sigma} \max_{\{f_k\}} \int_0^{2\pi} \sum_{k=0}^{n} f_k(x)\, S_k(x)\, dx$. En appliquant sous le signe de l'intégrale la transformation d'Abel, nous obtenons

$$W^*(n) = \max_{\sigma} \max_{\{f_k\}} \int_0^{2\pi} \sum_{k=0}^{n} \left(a_k \cos kx \sum_{j=k}^{n} f_j(x) \right) dx$$

$$= \max_{\{f_k\}} \max_{\sigma} \sum_{k=0}^{n} a_k \int_0^{2\pi} \cos kx \sum_{j=k}^{n} f_j(x)\, dx = \max_{\{f_k\}} \max_{\sigma} \sum_{k=0}^{n} a_k b_k = \max_{\{f_k\}} \sqrt{\sum_{k=0}^{n} b_k^2},$$

où

$$b_k = \int_0^{2\pi} F_k(x) \cos kx\, dx, \qquad F_k(x) = \sum_{j=k}^{n} f_j(x).$$

Il suffit donc de démontrer que $\max_{\{f_k\}} \sum_{k=0}^{n} b_k^2$ est borné. On peut obtenir les changements bornés, si nous contractons la classe de f_k admissibles, prenant au lieu des fonctions mesurables les fonctions d'escalier (c'est-à-dire les combinaisons linéaires finies des fonctions caractéristiques des

intervalles) ou continues ou même les polynomes trigonométriques du degré N. Alors $f_k(x) = \left| \sum_{m=0}^{N} a_{mk} e^{imx} \right|^2$ et b_k, ainsi que les coefficients de Fourier de la fonction $\sum_{k=0}^{n} | f_k(x) | = \sum_{k=0}^{n} f_k(x)$ sont des formes quadratiques des variables complexes a_{mk}. Par conséquent $\sum_{k=0}^{n} b_k^2$ et $\int_0^{2\pi} \left(\sum_{k=0}^{n} f_k(x) \right)^2 dx$ sont des formes du quatrième degré des variables a_{mk}. En remplaçant ces formes de la façon indiquée par M. Zahorski par les formes quadratiques non négatives d'Hermite, j'obtiens le problème d'évaluation du maximum de forme $\alpha(a_{mk})$ à la condition que la forme $\beta(a_{mk}) = 1$. En nous servant de la méthode de Lagrange à un multiplicateur λ, je recherche le maximum de la fonction $\alpha(a_{mk}) - \lambda . \beta(a_{mk})$. En désignant par A la matrice de forme $\alpha(a_{mk})$, par B la matrice de forme $\beta(a_{mk})$, par $| M |$ le déterminant de la matrice M j'obtiens l'équation $| A - \lambda B | = 0$ pour l'inconnue λ. Comme nous le savons, la plus grande racine de cette équation est le maximum recherché. Cette « équation caractéristique » (pour $N = n$, ce qui est admissible pour les grands n) est

$$(2n+1)^2 (3n-1)^2 \lambda^{12n-3} \left[\left(\frac{2n+2}{2n+1} \lambda - 1 \right) \left(\frac{5n(n-1)}{(2n+1)(3n-1)} \lambda - 1 \right) - \lambda^2 \frac{n-1}{(2n+1)^2} \right]^2 = 0.$$

En définitive j'obtiens l'équation quadratique

$$\frac{10n^3 - 3n^2 - 6n - 1}{(2n+1)^2(3n-1)} \lambda^2 - \frac{11n^2 - n - 2}{(2n+1)(3n-1)} \lambda + 1 = 0,$$

dont les racines tendent pour $n \to \infty$ vers les racines de l'équation $(5/6)\lambda^2 - (11/6)\lambda + 1 = 0$, égalant 1 et 6/5. On peut de même facilement vérifier directement qu'elles sont bornées, en résolvant l'équation quadratique avec le paramètre n. Le maximum ainsi trouvé est $\geq$ du maximum des formes du quatrième degré, donc la fonction W (n) est bornée.

(*) Séance du 10 avril 1961.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur certaines équations aux dérivées partielles liées à des égalités fonctionnelles vérifiées par des opérateurs linéaires.* Note (*) de M. **Henri Mascart**, présentée par M. Paul Montel.

Certaines égalités fonctionnelles portant sur un opérateur linéaire L conduisent à des équations aux dérivées partielles dont la transformée de $1/(u-z)$ par L est solution.

Reprenant les notations d'une Note précédente [1], nous étudions un opérateur linéaire L défini par la matrice infinie (l_p^q) et soumis à la condition $\mathcal{C}(r, r')$. La fonction $L[1/(u-z)]$ holomorphe dans $|z| < r'$ et $|u| > r$ y admet des dérivées partielles holomorphes. L'expression de celles-ci permet de les considérer comme les transformées de $1/(u-z)$ par des opérateurs soumis eux-mêmes à la condition $\mathcal{C}(r, r')$.

On remarque que L est applicable à $1/(u-z)^2$ et $z/(u-z)^2$; les fonctions obtenues sont holomorphes dans $|z| < r'$; les séries doubles correspondantes montrent que

$$\frac{\partial}{\partial u}\left[L\left(\frac{1}{u-z}\right)\right] = -LD\left(\frac{1}{u-z}\right) \quad \text{et} \quad u\frac{\partial}{\partial u}\left[L\left(\frac{1}{u-z}\right)\right] = -(L+LPD)\left(\frac{1}{u-z}\right),$$

en désignant par D la dérivation par rapport à la variable z et P la multiplication par z. Ces égalités sont du reste un cas particulier du résultat suivant :

Théorème. — *Si* D_u *est la dérivation par rapport à* u *et si* $f(z, u)$ *est holomorphe pour* z *dans* $|z| \leq r$ *et pour* u *dans un domaine donné* d, *on a dans* $|z| < r'$ *et pour* $u \in d$:

$$D_u L(f) = LD_u(f).$$

En effet pour une telle fonction on peut dériver sous le signe $\int$ dans l'expression intégrale de la fonction $L(f)$. L'opérateur L permute donc avec D_u.

1. Supposons que la fonction $L[1/(u-z)]$ vérifie dans $|z| < r'$ et $|u| > r$ l'équation aux dérivées partielles du premier ordre

$$A\left[L\left(\frac{1}{u-z}\right)\right] = 0, \tag{1}$$

avec

$$A(f) = \left[-(au+a'z+a'')\frac{\partial}{\partial u} + (bz+b')\frac{\partial}{\partial z} + (cz+c')\right]f,$$

où les quantités $a, \ldots, c'$ sont constantes; on a donc

$$B\left(\frac{1}{u-z}\right) = 0,$$

avec

$$B = a(L+LPD) + a'PLD + a''LD + bPDL + b'DL + cPL + c'L$$

et réciproquement.

Théorème. — *Si la transformée de* $1/(u-z)$ *par un opérateur* L *soumis à la condition* $\mathcal{C}(r, r')$ *vérifie* $A(L[1/(u-z)]) = 0$ dans $|z| < r'$ et $|u| > r$, L *vérifie* $B(f) = 0$ *dans* $|z| < r'$ *pour toute fonction* $f(z)$ *holomorphe dans* $|z| \leqq r$.

En effet l'opérateur B, comme chacun des opérateurs dont il est la somme, est soumis à la condition $\mathcal{C}(r, r')$, Mais pour toute fonction $f(z)$ holomorphe dans $|z| \leqq r$ il existe une courbe C fermée, simple, rectifiable, qui limite un domaine contenant le disque $|z| \leqq r$, sur laquelle et à l'intérieur de laquelle $f(z)$ est holomorphe; et dans $|z| < r'$ on obtient $B(f) = 0$ en utilisant la forme intégrale de cette fonction.

Pour résoudre l'égalité $B = 0$ par rapport à l'opérateur inconnu L il suffit donc de chercher les solutions de l'équation aux dérivées partielles (1) de la forme $\sum_{q=0}^{\infty} \sum_{p=0}^{\infty} l_p^q (p!/q!) (z^q/u^{p+1})$ holomorphes dans $|z| < r'$ et $|u| > r$. Réciproquement, la résolution d'une telle équation aux dérivées partielles permet celle de l'égalité entre opérateurs $B = 0$.

Les fonctions $L[1/(u-z)]$ ainsi trouvées déterminent l'opérateur L et la matrice infinie qui le définit; elles donnent aussi une forme intégrale simple des fonctions $h_n(z) = L(z^n/n!)$ $(n = 0, \ldots)$, même si leur détermination directe par les relations différentielles fournies par $B = 0$ ne donne pas lieu à des calculs aisés. La matrice infinie définit L dans l'espace des polynomes et, en munissant L d'une condition de continuité convenable, permet son étude dans d'autres classes de fonctions, celles des fonctions entières de croissance donnée par exemple.

2. La méthode classique fournit des intégrales premières de l'équation aux dérivées partielles (1) et par suite l'intégrale générale cherchée. Divers exemples très simples vont illustrer les différents cas où la résolution est la plus facile. On indique successivement l'équation fonctionnelle considérée, la solution générale de (1) et la condition nécessaire et suffisante pour que $\mathcal{C}(r, r')$ soit remplie, c'est-à-dire pour que l'opérateur L applique l'espace des fonctions holomorphes dans $|z| \leqq r$ sur un espace de fonctions holomorphes dans $|z| < r'$. On pose $\overline{\lim_{n \to \infty}} |l_n|^{1/n} = l$:

$$\mathrm{PDL} = \mathrm{LPD}, \qquad L\left(\frac{1}{u-z}\right) = \frac{1}{u} \sum_{n=0}^{\infty} l_n \left(\frac{z}{u}\right)^n, \qquad l \leqq \frac{r}{r'};$$

$$\mathrm{PLD} + \mathrm{PDL} = L, \qquad L\left(\frac{1}{u-z}\right) = z \sum_{n=0}^{\infty} l_n (u+z)^{-n-1}, \qquad l \leqq r - r';$$

$$\mathrm{DL} = \mathrm{LPD}, \qquad L\left(\frac{1}{u-z}\right) = e^z \sum_{n=0}^{\infty} l_n \left(\frac{e^z}{u}\right)^{n+1}, \qquad l \leqq r e^{-r'};$$

$$\mathrm{DL} = \mathrm{LD}, \qquad L\left(\frac{1}{u-z}\right) = \sum_{n=0}^{\infty} l_n (u-z)^{-n-1}, \qquad l \leqq r - r';$$

avec $r \leqq r'$ dans le deuxième et le quatrième cas.

3. Des égalités fonctionnelles d'un type plus général s'étudient de façon analogue. Ainsi on remarque que

$$u^2 \frac{\partial}{\partial u}\left[\mathrm{L}\left(\frac{1}{u-z}\right)\right] = -(u\mathrm{L} + \mathrm{LP} + \mathrm{LP}^2\mathrm{D})\left(\frac{1}{u-z}\right);$$

cette formule se généralise en élevant u à une puissance entière, positive, quelconque. Il suffit donc d'introduire dans l'opérateur différentiel A le groupement $u^2(\partial/\partial u) + u$, pour que dans B apparaisse, avec le coefficient constant opposé, l'opérateur $\mathrm{LP} + \mathrm{LP}^2\mathrm{D}$. Par exemple on a

$$\mathrm{DL} = \mathrm{L}(\mathrm{P} + \mathrm{P}^2\mathrm{D}), \qquad \mathrm{L}\left(\frac{1}{u-z}\right) = \frac{1}{u}\sum_{n=0}^{\infty} l_n\left(\frac{1}{u} + z\right)^n, \qquad l \leqq \left(\frac{1}{r} + r'\right)^{-1}.$$

L'étude précédente s'étend de même au cas où les coefficients des dérivées dans l'opérateur A sont des fonctions quelconques de z. Si celles-ci sont des polynomes, on a par exemple

$$3\mathrm{P}^2\mathrm{LD} + \mathrm{DL} = \mathrm{L}, \qquad \mathrm{L}\left(\frac{1}{u-z}\right) = e^z\sum_{n=0}^{\infty}\frac{l_n}{(u+z^3)^{n+1}}, \qquad l \leqq r - r'^3 \; (r \leqq r'^3),$$

$$\mathrm{PDL} + \mathrm{DL} = \mathrm{LPD} + \mathrm{P}^2\mathrm{L}, \qquad \mathrm{L}\left(\frac{1}{u-z}\right) = e^{\frac{z^2}{2}-z}\sum_{n=0}^{\infty} l_n\left(\frac{z+1}{u}\right)^{n+1}, \qquad l \leqq \frac{r}{r'+1}.$$

4. La méthode s'applique encore si A comporte des dérivées partielles d'ordre supérieur à 1. On a en effet plus généralement

$$\frac{\partial^n}{\partial u^n}\left[\mathrm{L}\left(\frac{1}{u-z}\right)\right] = (-1)^n\mathrm{LD}^n\left(\frac{1}{u-z}\right),$$

égalité dont on peut dériver les deux membres par rapport à z. Cependant, si l'ordre des dérivations s'élève, la résolution pratique de (1) s'avère difficile.

Ainsi l'équation fonctionnelle $\mathrm{D}^2\mathrm{L} + \mathrm{LD}^2 = 0$ conduit à l'équation $\Delta(\mathrm{L}[1/(u-z)]) = 0$.

Enfin, comme dans l'étude générale des opérateurs L, on peut considérer des opérateurs qui font correspondre une fonction analytique de p variables à une fonction analytique de n variables; on obtient pour eux des résultats analogues aux précédents.

(*) Séance du 10 avril 1961.

(1) H. MASCART, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 501.

GÉOMÉTRIE ANALYTIQUE. — *Sur certaines surfaces analytiques complexes compactes.* Note (*) de MM. **François Norguet** et **Kilambi Srinivasacharyulu**, présentée par M. Jean Leray.

1. Selon K. Kodaira ([1]), nous dirons qu'une surface analytique complexe compacte V est *fibrée en courbes elliptiques* par une application holomorphe Φ sur une courbe algébrique Δ de genre p si, pour tout point y de Δ, sauf au plus pour un nombre fini de points, la fibre $\Phi^{-1}(y)$ est une courbe elliptique irréductible non singulière. *Supposons que* V *ne possède pas de courbe exceptionnelle de première espèce, ni de fibre singulière multiple;* il existe alors un nombre entier $\delta \geq 0$ tel qu'on ait

$$c_1 = (2 - 2p - \delta)\,\Phi^*(\gamma), \qquad c_1^2 = 0, \qquad E = 12\,\delta,$$

en désignant par c_1 et E respectivement la première classe de Chern et la caractéristique d'Euler-Poincaré de V, et par γ un générateur de $H^2(\Delta, Z)$. En faisant intervenir le genre géométrique p_g de V, on obtient, si le fibré $\mathfrak{f}$ associé à la fibration ([2]) est trivial, les relations

$$\text{(A)} \qquad c_1 = 2(1 - p_g)\,\Phi^*(\gamma), \qquad E = 0$$

et, si $\mathfrak{f}$ n'est pas trivial, les relations

$$\text{(B)} \qquad c_1 = (1 - p - p_g)\,\Phi^*(\gamma), \qquad E = 12\,(p_g - p + 1).$$

Si V n'est pas un fibré analytique principal en courbes elliptiques, V est obtenu ([3]) par déformation d'une surface algébrique W fibrée en courbes elliptiques sur Δ; en comparant les invariants de V et de W, on obtient, en désignant par q l'irrégularité et par b_1 le premièr nombre de Betti de V :

Théorème 1. — *Si* V *n'est pas un espace fibré analytique principal en courbe elliptiques, on a la formule de M. Nöther :*

$$E = 12\,(p_g - q + 1).$$

Si, de plus, $\mathfrak{f}$ *est trivial, on a*

$$p = p_g, \qquad 2q = b_1, \qquad p_g - q = -1$$

et V *est, soit un tore, soit une déformation analytique d'une surface algébrique elliptique; si* $\mathfrak{f}$ *n'est pas trivial, on a*

$$2p = 2q = b_1, \qquad c_1 = (1 - p_g - q)\,\Phi^*(\gamma).$$

2. Nous désignerons par $\mathfrak{M}(V)$ le corps des fonctions méromorphes sur une variété analytique complexe compacte V, et par dim $\mathfrak{M}(V)$ le degré de transcendance de $\mathfrak{M}(V)$ sur le corps des nombres complexes.

LEMME 1. — *Soit* V *une surface analytique compacte simplement connexe vérifiant* $\dim \mathfrak{M}(V) = 1$ *et* $b_2 \leqq 22$; *si* V *possède au moins une courbe exceptionnelle de première espèce, on a* $p_g = 0$, *et* V *est obtenue par transformation quadratique d'une surface analytique non kählérienne vérifiant* $b_2 = 10$.

En effet, V est obtenue ([4]) par transformation quadratique d'une surface analytique W sans courbe exceptionnelle de première espèce, dont le second nombre de Betti est strictement inférieur à 22, et qui vérifie $\dim \mathfrak{M}(V) = 1$; W est fibrée en courbes elliptiques, sans fibre singulière multiple, sur une courbe rationnelle Δ; le lemme résulte alors de (B).

LEMME 2. — *Soit* V *une surface analytique complexe compacte, sans courbe exceptionnelle de première espèce, vérifiant* $\dim \mathfrak{M}(V) = 0$. *Si l'on a* $p_g = 1$ *et* $q = 0$, *alors le fibré canonique de* V *est trivial, et* V *ne possède qu'un nombre fini de courbes analytiques, qui sont toutes des courbes exceptionnelles de seconde espèce* ([5]).

Nous appellerons *surface de Kodaira* toute surface kählérienne compacte V, sans courbe exceptionnelle de première espèce, vérifiant $\dim \mathfrak{M}(V) = 0$ et $b_1 = 0$; pour une telle surface, on a $p_g = 1$ et $b_2 = 22$ ([6]).

THÉORÈME 2. — *Toute surface analytique complexe compacte* V, *simplement connexe, vérifiant* $b_2 = 22$, *appartient à l'une des classes ci-dessous :*

a. surface de Kodaira, ou surface non kählérienne vérifiant $\dim \mathfrak{M}(V) = 0$;

b. surface algébrique régulière vérifiant $p_g = 1$ *et* $c_1^2[V] = 0$;

c. surface V *sans courbe exceptionnelle de première espèce, vérifiant* $\dim \mathfrak{M}(V) = 1$ *et* $p_g = 1$, *obtenue par déformation analytique d'une surface algébrique régulière* W, *fibrée en courbes elliptiques sur une courbe rationnelle, et dont le fibré canonique est trivial;*

d. surface V *vérifiant* $\dim \mathfrak{M}(V) = 1$ *et* $p_g = 0$, *obtenue par transformation quadratique d'une surface analytique non kählérienne* W *vérifiant* $b_2 = 10$.

a et *b* sont évidents; *d* résulte du lemme 1; pour démontrer *c*, on remarque que V est obtenue ([3]) par déformation analytique d'une surface algébrique W fibrée en courbes elliptiques sur une courbe rationnelle, pour laquelle on a $c_1 = 0$ d'après (B); comme W n'a pas de torsion, on montre aisément que son fibré canonique est trivial.

Remarque. — Toute déformation différentiable d'une surface de Kodaira simplement connexe appartient à l'une des classes *a*, *b*, *c* du théorème 2, et vérifie $p_g = 1$ et $q = 0$; si l'on a $\dim \mathfrak{M}(V) = 0$ et si V ne possède pas de courbe exceptionnelle de première espèce, alors la structure de V est précisée par le lemme 2.

3. Soit V une surface analytique complexe compacte simplement connexe vérifiant $b_2 = 1$; comme V n'a pas de torsion, il existe un générateur α de $H^2(V, Z)$ tel qu'on ait $\alpha^2[V] = \pm 1$; l'égalité $\alpha^2[V] = -1$ est exclue, car elle entraîne $\tau = -1$ et $c_1^2[V] = 2E + 3\tau = 3$, τ désignant

l'indice de la forme quadratique de V. On a donc $\alpha^2[V] = 1$, $\tau = 1$ et $c_1^2[V] = 9$, soit $c_1 = \pm 3\alpha$; $-c_1$ étant la classe caractéristique du fibré canonique sur V, il existe un diviseur D qui définit la classe de cohomologie 3α; donc il existe une courbe analytique irréductible C vérifiant $(C^2) > 0$, et V est une surface algébrique ([7]). Par un raisonnement de A. Andreotti ([8]), on obtient

THÉORÈME 3. — *Une surface analytique compacte simplement connexe, vérifiant $b_2 = 1$, est une surface algébrique birationnellement équivalente, sans exceptions, au plan projectif.*

(*) Séance du 10 avril 1961.

([1]) *Analytic Functions*, Princeton, 1960, p. 121-135.

([2]) Cf. *loc. cit.*, § 4 et 5.

([3]) *Loc. cit.*, th. 18.

([4]) *Loc. cit.*, th. 3.

([5]) La démonstration de ce lemme est essentiellement contenue dans un raisonnement de K. KODAIRA, *Ann. Math.*, 71, 1960, p. 111-152, § 5.

([6]) Cf. *loc. cit.* in ([5]), § 5.

([7]) Cf. *loc. cit.* in ([5]), th. 3.3.

([8]) *Algebraic Geometry and Topology*, Princeton, 1957, p. 58-59 et 66.

(*Palais de l'Université, Strasbourg, Institut Henri Poincaré, Paris.*)

HYDRAULIQUE. — *Expériences sur les cheminées d'équilibre déversantes avec ou sans étranglement et recevant un débit d'apport, celui-ci pouvant se faire soit au-dessus, soit au-dessous de l'étranglement dans le cas où la cheminée en comporte un.* Note (*) de M. **Jacques Dat**, transmise par M. Léopold Escande.

Les résultats théoriques obtenus par l'emploi d'une méthode de calcul approchée des chambres d'équilibre déversantes avec débit d'apport sont confirmés par l'expérience avec une bonne approximation.

M. L. Escande a proposé une méthode analytique de calcul des cheminées d'équilibre déversantes à section constante munie ou non d'un étranglement et recevant un débit d'apport dans le cas où la vitesse dans le canal d'amenée est positive lorsque commence le déversement [1]. Si la cheminée comporte un étranglement, le débit d'apport peut s'effectuer soit au-dessus, soit au-dessous de celui-ci. Nous avons complété cette étude dans le cas où la vitesse dans le canal d'amenée est négative lorsque débute le déversement [2].

Les expériences relatées, dans la présente Note, ont pour but de vérifier le degré d'approximation obtenu par cette méthode.

On suppose dans une première hypothèse (hypothèse I) que la longueur du seuil déversant est infinie : pendant toute la durée du déversement, le plan d'eau reste à la cote A du seuil déversant au-dessus du niveau statique. Dans une deuxième hypothèse (hypothèse II), la longueur du seuil n'est plus supposée infinie : on admet que la contre-pression conserve pendant toute la durée du déversement la valeur qu'elle aurait, lorsque le plan d'eau est à une hauteur $A + 0,5\,h_1$, h_1 étant la charge nécessaire à l'écoulement du débit Q_N. Le débit Q_N est la somme du débit Q_1 du canal d'amenée à l'instant où débute le déversement et du débit d'apport Q_a.

L'étude expérimentale a été faite sur une installation pour laquelle

$$F = 0,20\ \text{m}^2;\qquad f = 0,0288\ \text{m}^2;\qquad L = 30,82\ \text{m}$$

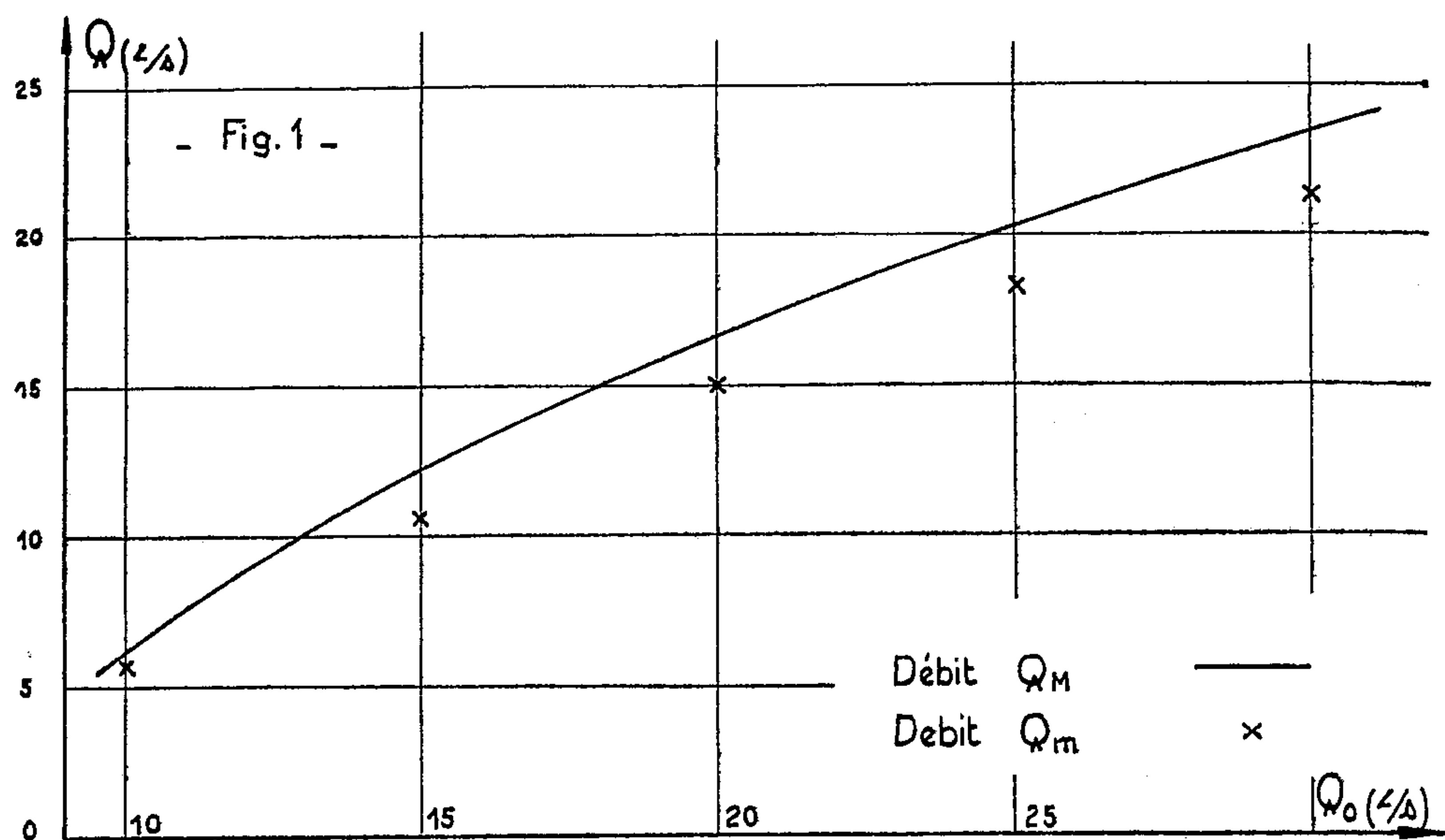
et pour trois valeurs différentes de la hauteur A :

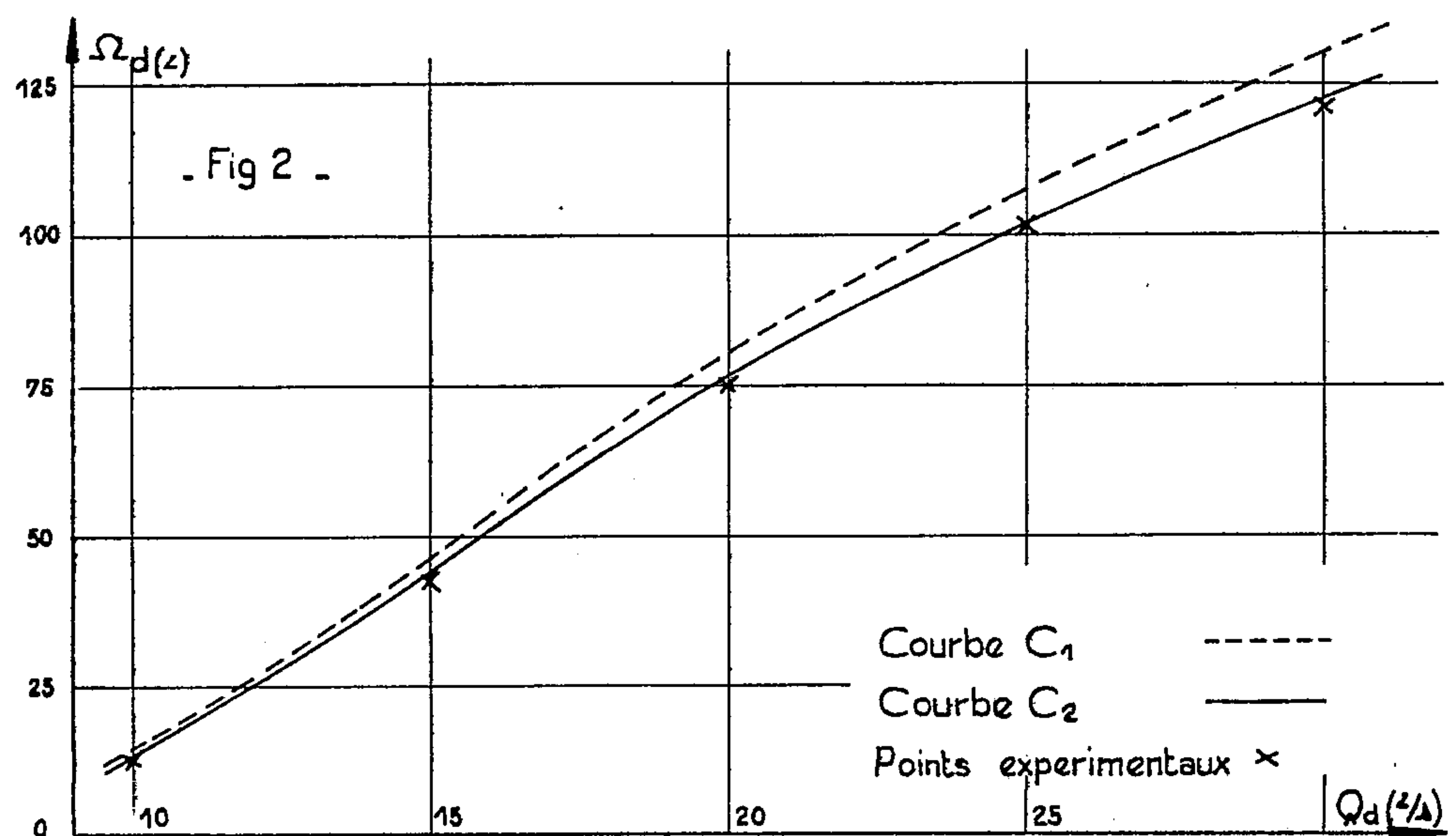
$$A = 13,6,\quad 18,65\quad \text{et}\quad 29,7\ \text{cm}.$$

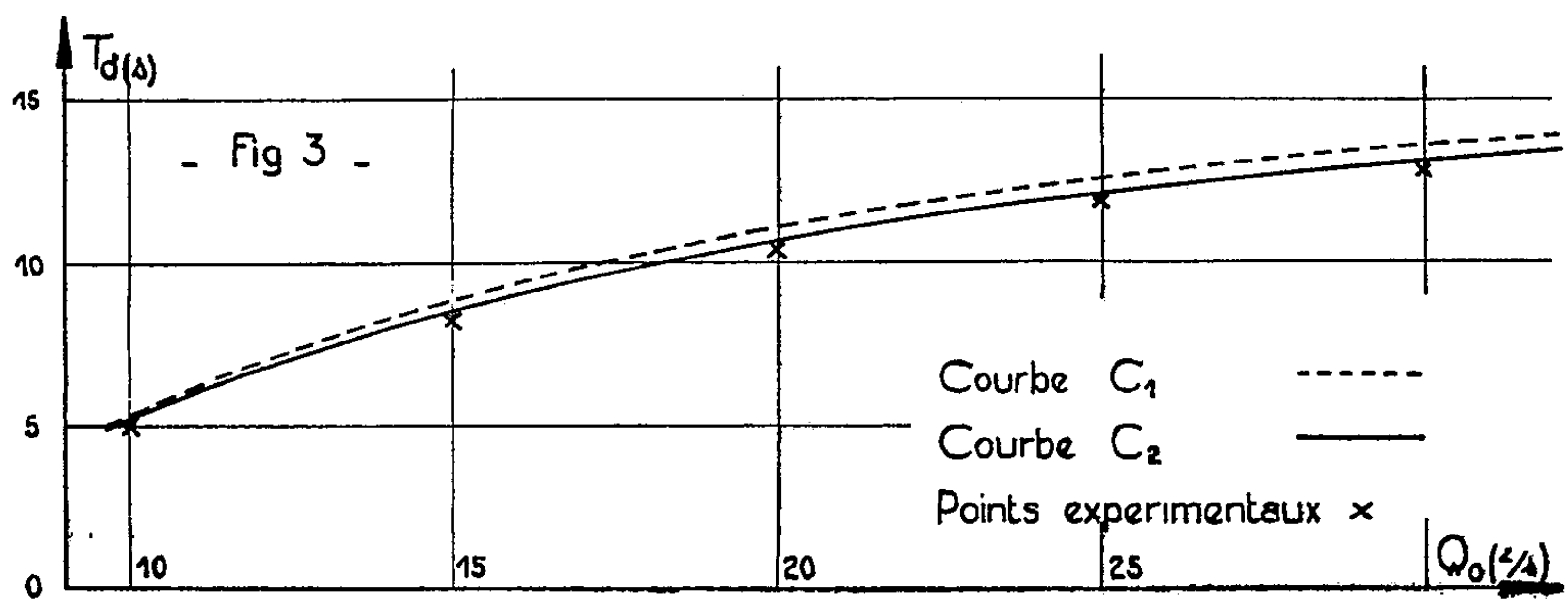
Pour chacune de ces hauteurs, les manœuvres ont été effectuées pour les cinq valeurs suivantes du débit initial Q_0 de l'orifice :

$$Q_0 = 10,\quad 15,\quad 20,\quad 25\quad \text{et}\quad 30\ \text{l/s}.$$

Pour le débit d'apport, nous avons conservé dans tous les cas, la valeur constante $Q_a = 10$ l/s.


Q (l/s)
25
20
15
10
5
0
- Fig. 1 -
Débit Q_M
Debit Q_m
10
15
20
25
Q_0 (l/s)


Ω_d (l)
125
100
75
50
25
0
- Fig 2 -
Courbe C_1
Courbe C_2
Points experimentaux
10
15
20
25
Q_d (l/s)


T_d (s)
15
10
5
0
- Fig 3 -
Courbe C_1
Courbe C_2
Points experimentaux
10
15
20
25
Q_0 (l/s)

Les pertes de charge dans le canal d'amenée pour différentes valeurs du débit, dans ce canal, sont les suivantes :

Q (l/s)...........	10	15	20	25	30
P (cm)...........	3,5	7,7	13,4	20,8	29,35

L'étranglement éventuellement utilisé correspond à une perte de charge de 28 cm pour un débit de 20 l/s qui le traverse. Cette perte de charge varie suivant une loi quadratique et a sensiblement la même valeur quel que soit le sens du courant à travers l'étranglement.

Les déplacements du plan d'eau sont enregistrés électroniquement au moyen d'un appareil étudié précédemment ([3]). Cet appareil permet de déterminer la durée de déversement et le débit déversant maximal. Le volume total déversé Ω_d est recueilli dans un récipient étalonné de grande capacité.

Les résultats obtenus pour les trois valeurs de A étudiées mettent en évidence les mêmes caractéristiques. Dans cette Note, nous nous limiterons à l'examen des expériences relatives à la hauteur du seuil déversant $A = 18,65$ cm, dans le cas où la cheminée reçoit un débit d'apport au-dessus de l'étranglement.

Les deux autres cas : cheminée sans étranglement ou avec étranglement, le débit d'apport se faisant sous celui-ci, conduisent à des résultats absolument analogues.

La figure 1 compare à la courbe des valeurs théoriques du débit Q_M, les valeurs expérimentales obtenues pour le débit maximal déversant Q_m. Comme il résulte des considérations théoriques, Q_M est toujours supérieur à Q_m: l'écart restant assez faible.

Sur la figure 2, les deux courbes théoriques C_1 et C_2 d'abscisse Q_0, d'ordonnée Ω_d, ont été calculées au moyen de la méthode analytique approchée avec l'hypothèse I pour C_1 et l'hypothèse II pour C_2. On voit que les points expérimentaux se placent au-dessous des deux courbes, très près de la courbe C_2. On peut en conclure que les valeurs calculées correspondent à un écart qui est toujours dans le sens de la sécurité et qui est beaucoup plus faible dans le cas de l'hypothèse II.

La figure 3 met en évidence des résultats analogues en ce qui concerne la durée totale de déversement t_d.

(*) Séance du 10 avril 1961.

([1]) L. ESCANDE, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 3021; 243, 1956, p. 461.

([2]) L. ESCANDE et J. DAT, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1395.

([3]) J. NOUGARO, J. DAT et G. GIRALT, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 30.

SERVOMÉCANISMES. — *Sur le comportement de l'opérateur humain lorsque le système commandé est quelconque.* Note (*) de MM. **Pierre Naslin** et **Jean-Claude Raoult**, transmise par M. Charles Camichel.

Comme suite à une précédente Note ([1]), les auteurs donnent l'expression de la transmittance d'un opérateur adapté, valable en régime harmonique et dans le cas d'un organe commandé quelconque.

Dans une précédente Communication l'un d'entre nous a défini le problème du comportement d'un opérateur placé dans une chaîne d'asservissement; il a présenté en outre quelques résultats concernant le comportement de l'opérateur en régime harmonique lorsque la transmittance du système commande-machine est $S(p) = K_2$.

La présente Communication concerne le cas général où $S(p)$ est quelconque.

Nous avons établi que l'opérateur humain modifie sa transmittance $F(p)$ en fonction de $S(p)$. La loi d'adaptation est la suivante : $F(p)$ subit la modification qui laisse inchangée la transmittance $D(p)$ de la chaîne d'action de l'ensemble opérateur-commande-machine lorsque $S(p)$ varie.

Les résultats que nous avons présentés dans la Communication précédente restent donc valables. Résumons-les :

1° $D(p) = K(e^{-0,1p}/p)$;

2° K varie, en fonction du spectre de fréquence du signal, entre 5 et 9.

Nous en déduisons que les courbes de Black de $D(p)$ données dans cette précédente communication restent valables et que la transmittance de l'opérateur humain seul est

$$F(p) = K\frac{e^{-0,1p}}{p}\,\frac{1}{S(p)}.$$

Le schéma fonctionnel de l'ensemble opérateur-commande-machine est donc celui de la figure 1.

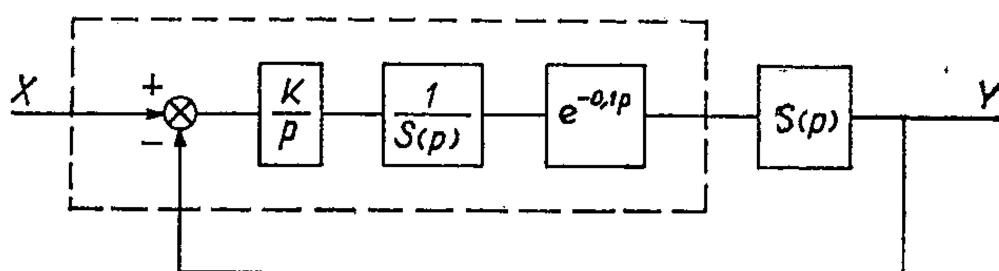


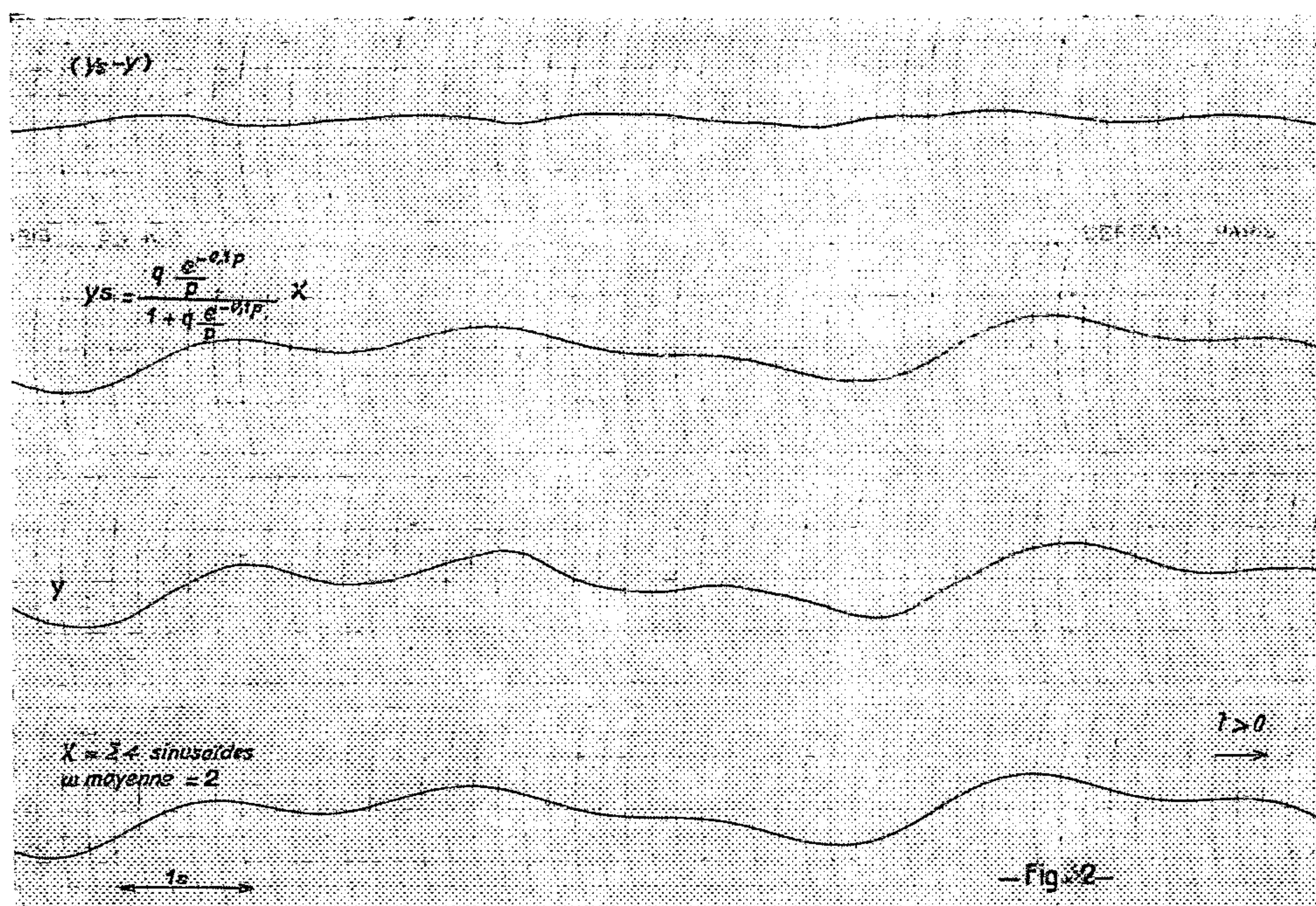
Fig. 1.

Les résultats énoncés ci-dessus sont illustrés par la figure 2 qui représente les enregistrements des réponses respectives de l'opérateur humain travaillant avec un système commande-machine défini par $S(p) = 20/(1+2p)$ et de l'opérateur simulé avec $D(p) = 9\,e^{-0,1p}/p$. On voit que l'erreur entre

les deux réponses est très faible. Notons que le signal d'entrée était constitué de quatre sinusoïdes de fréquences voisines et premières entre elles.

Il est important de préciser que l'adaptation de l'opérateur ne peut se faire que dans certaines limites. Les fonctions qui sont imposées à l'opérateur ne peuvent être complexes. Elles sont comprises entre la double intégration pure et la dérivation pure. Les formes prises par $[K_1/p\,S(p)]$ peuvent donc être :

$$K_1(1+T_1p),\quad K_1,\quad K_1\frac{1+T_1p}{1+T_2p},\quad K_1\frac{1}{1+T_2p},\quad \frac{K_1}{p},\quad K_1\frac{1}{p(1+T_2p)}.$$



D'autre part, pour une forme de $S(p)$ donnée, l'opérateur ne peut ajuster son gain K_1 que dans certaines limites.

La valeur que K_1 ne peut dépasser est imposée par les limites de déplacement du levier de commande, compte tenu de l'amplitude maximale du signal d'entrée. Mais la limite inférieure de K_1 est due à la présence d'une non-linéarité dans la chaîne d'action de l'opérateur. Nous avons réalisé une expérience où l'opérateur travaillait avec un système commande-machine simple défini par $S(p) = K_2$. Une augmentation de K_2 entraînait une diminution de K_1. Il en résultait un accroissement de l'amplitude de l'oscillation parasite présente dans la réponse et dont la fréquence ne dépendant pas du signal d'entrée : il s'agissait donc d'une oscillation non linéaire.

(*) Séance du 5 avril 1961.

(1) Raoult, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1418.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur un problème de compatibilité des règles de quantification des champs.* Note (*) de M. Kuo-Hsien Tzou, présentée par M. Louis de Broglie.

Les règles de quantification des champs s'expriment par des commutateurs ou anticommutateurs suivant qu'il s'agit de bosons ou de fermions :

$$(1)\qquad [\psi_\alpha(x, m), \overline{\psi}_\beta(x', m)]_\pm = i\hbar c\,\Lambda_{\alpha\beta}(\partial, m)\,\Delta(x-x', m).$$

$\Delta(x, m)$ est le propagateur de Jordan et Pauli et $\Lambda(\partial, m)$ l'opérateur projetant les solutions de l'équation de Klein-Gordon sur les solutions correspondantes de l'équation du champ ψ considéré ([1]), ([2]). $\Delta(x-x', m)$ est antisymétrique en x et x'. Il est évident que la compatibilité des relations (1) avec la permutation de x et x' doit être assurée par les propriétés de symétrie du projecteur Λ.

Pour les champs hermitiens, $\overline{\psi}$ doit être remplacé par ψ dans (1). Dans ce cas, le commutateur et l'anticommutateur sont respectivement antisymétrique et symétrique en x et x'. Les relations (1) seront donc invariantes par la permutation de x et x' si

$$(2)\qquad \Lambda^{T}(-\partial, m) = \mp\Lambda(\partial, m),$$

(—) pour les fermions, (+) pour les bosons; l'indice supérieur ^{T} désigne la transposition des matrices. Inversement, si l'on connait l'opérateur Λ et sa propriété de symétrie, la compatibilité avec l'échange de x et x' pourra décider si c'est le commutateur ou l'anticommutateur qui convient, et par conséquent quelle sera la statistique des particules. Si, en permutant x et x', on prend en même temps les conjugués hermitiens des deux membres de (1), on ne retrouvera les mêmes relations que si

$$(3)\qquad \Lambda^{\dagger}(-\partial, m) = \Lambda(\partial, m),$$

cela, indépendamment du spin. Ce procédé combiné ne détermine donc pas la statistique des particules. Mais la conjugaison hermitienne seule, tout comme la permutation de x et x' seule, implique bien la statistique. Comme exemples de champs hermitiens, citons les champs tensoriels non chargés, dont les projecteurs $\Lambda(\partial, m)$ sont hermitiens et symétriques vis-à-vis du signe de ∂. Ainsi seules les règles à commutateur sont compatibles avec la permutation de x et x' et avec la conjugaison hermitienne. Parmi les champs tensoriels hermitiens on a en particulier le champ électromagnétique et le champ de gravitation ([3]). Remarquons que les conclusions de ce paragraphe sont valables aussi bien pour les champs de masse propre nulle que pour ceux de masse propre non nulle.

En général, les champs ne sont pas hermitiens en théories des particules à spin. Nous supposons que l'équation du champ peut, indépendamment

du spin, s'exprimer sous la forme $(\beta_\lambda \partial_\lambda + m)\psi = 0$. Pour les champs de spin s unique, les matrices β_λ, en général, ne sont pas hermitiennes dès que $s > 1$, quoiqu'elles puissent l'être pour certains champs à plusieurs états de spin. Dans ce qui suit, nous ne supposerons pas l'hermiticité des matrices β_λ. Le champ adjoint est défini par $\bar{\psi} = \psi^\dagger \theta$, θ étant une matrice non singulière remplissant les conditions

$$(4) \qquad \theta^{-1}\beta_j^\dagger \theta = -\beta_j, \qquad \theta^{-1}\beta_4^\dagger \theta = \beta_4 \qquad (j = 1, 2, 3).$$

Permutons x et x' et prenons en même temps les conjuguées hermitiennes des relations (1),

$$(5) \qquad [\psi_\alpha(x'), \bar{\psi}_\beta(x)]_\pm^* = i\hbar c\, \Lambda_{\beta\alpha}^\dagger(-\partial, m)\, \Delta(x - x', m).$$

L'astérisque * désigne la conjugaison hermitienne sur les opérateurs de champ et le symbole † celle sur les matrices telles que β_λ. Il est facile de démontrer les identités

$$[\psi_\alpha(x), \bar{\psi}_\beta(x')]_\pm = \theta_{\alpha\delta}^{\dagger -1}[\psi_\gamma(x'), \bar{\psi}_\delta(x)]_\pm^*\, \theta_{\gamma\beta},$$

puis, à partir de (5),

$$(6) \qquad [\psi_\alpha(x), \bar{\psi}_\beta(x')]_\pm = i\hbar c\, (\theta^{\dagger -1}\Lambda^\dagger(-\partial, m)\,\theta)_{\alpha\beta}\, \Delta(x - x', m).$$

Umezawa et Visconti ont donné une expression générale du projecteur Λ en fonction du spin [1]; appliquée à $\Delta(x - x', m)$, elle est de la forme

$$(7) \qquad \Lambda(\partial, m) = m \sum_{r=0}^{2s} a_r \left(\frac{\beta_\lambda \partial_\lambda}{m}\right)^r,$$

les a_r étant des constantes réelles. Supposons que θ soit une matrice hermitienne. D'après (4), nous avons

$$(8) \qquad \theta^{\dagger -1}(\beta_\lambda \partial_\lambda)^\dagger \theta = -\beta_\lambda \partial_\lambda,$$

puis évidemment

$$(9) \qquad \theta^{\dagger -1}\Lambda^\dagger(-\partial, m)\,\theta = \Lambda(\partial, m)$$

Avec (6) et (9), nous retrouvons les relations (1), et la compatibilité avec la permutation de x et x' est démontrée. Dans le cas général des champs non hermitiens, tout comme dans celui des champs hermitiens, le procédé combiné de permutation $x \leftrightarrow x'$ et de conjugaison hermitienne n'implique donc pas la statistique des particules.

Si, avec Umezawa et Visconti, on met les équations du champ sous la forme générale $\Omega(\partial, m)\,\psi(x, m) = 0$, et suppose l'hermiticité du lagrangien du champ, on sera amené à la condition [1]

$$\theta^{-1}\Omega^\dagger(-\partial, m)\,\theta^\dagger = \Omega(\partial, m).$$

Mais $\Omega(\partial, m)\Lambda(\partial, m) = \partial^2 - m^2$; nous retrouvons donc la condition de compatibilité (9). Remarquons qu'avec $\Omega(\partial, m) = \beta_\lambda \partial_\lambda + m$, on a à la fois l'hermiticité de la matrice θ et les conditions (4), si $m \neq 0$.

A cette occasion, nous trouvons utile de faire une remarque sur la dimension de l'opérateur $\Lambda(\partial, m)$. Il est beau de supposer, avec Umezawa et Visconti, une même dimension de cet opérateur pour tous les spins. Mais au cas où l'on a à considérer la transformation par inversion de masse (M), on doit, pour éviter ambiguïté et non-compatibilité, supposer des dimensions différentes pour Λ suivant qu'il s'agit de fermions ou de bosons. Dans le premier cas, l'expression (7) est bonne au point de vue de la dimension. Mais pour les champs des bosons, on doit avoir des opérateurs Λ d'une dimension $[m]^{2k}$ (k, nombre entier), ou par simplicité sans dimension ($k = 0$); on sera amené à poser dans ce cas

$$\Lambda'(\partial, m) = \sum_{r=0}^{2s} a'_r \left(\frac{\beta_\lambda \partial_\lambda}{m}\right)^r, \tag{10}$$

les a'_r étant également des constantes réelles. Bien entendu, un tel changement de dimension des variables de champ n'apporte aucune modification dans les théories des particules de masse propre non nulle.

Il sera intéressant de mentionner ici brièvement les invariances PT, CPT, PTM et CPTM des règles de quantification. En effet, l'inversion PT ou CPT implique le changement $x - x' \to x' - x$, comme si l'on permutait x et x'. Les opérations PTM et CPTM impliquent non seulement $x - x' \to x' - x$, mais encore $m \to -m$, de sorte que

$$\Lambda(\partial, m) \to \Lambda(-\partial, -m) = \pm \Lambda(\partial, m);$$

(+) pour les spins entiers, (—) pour les spins demi-entiers. D'après (7) et (10), on démontre que, comme la permutation de x et x', les invariances PT et PTM ne déterminent pas la statistique des particules ([4]). Mais les invariances CPT et CPTM des règles de quantification ne sont assurées que lorsque les particules obéissent à la statistique caractéristique de leur spin ([4]).

(*) Séance du 5 avril 1961.

([1]) H. Umezawa et A. Visconti, *Nuclear Physics*, 1, 1956, p. 348; H. Umezawa, *Quantum Field Theory*, chap. VIII, North-Holland Pub. Co., Amsterdam, 1956.

([2]) O. Costa de Beauregard, *Théorie synthétique de la relativité restreinte et des quanta*, chap. VI, Gauthier-Villars, Paris, 1957.

([3]) Une formulation approchée de la théorie de la gravitation par un champ linéaire de spin 2 et de masse propre nulle a été proposée dans le cadre de la relativité restreinte par G. D. Birkhoff, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 29, 1943, p. 231; 30, 1944, p. 324. *Voir* aussi M. Fierz, *Helv. Phys. Acta*, 12, 1939, p. 3 et p. 297; M. Fierz et W. Pauli, *Proc. Roy. Soc.* (London), A 173, 1939, p. 211; M. A. Tonnelat, *Ann. Phys.*, 17, 1942, p. 158; 19, 1944, p. 396.

([4]) W. Pauli, dans *Niels Bohr and the Development of Physics*, p. 30, Pergamon Press, London, 1955; K. H. Tzou, *J. Phys. Rad.*, 22, 1961, p. 142.

ACOUSTIQUE. — *Sur la variation de la vitesse du son avec la température dans les barres d'acier.* Note (*) de MM. **Constantin Sălceanu** et **Mircea Zăgănescu**, présentée par M. Jean Lecomte.

Dans une Note antérieure ([1]), l'un de nous a entrepris, en collaboration, une étude expérimentale concernant la variation de la vitesse du son avec la température dans une barre d'acier, en suivant le *déplacement de la bande principale de résonance acoustique* pour chaque température considérée. Le résultat de cette étude a été consigné dans le tableau suivant :

t (°C).........	16	66	116	166	216	266	316	366
V (m/s).......	5 140	5 085	5 028	4 963	4 919	4 862	4 817	4 773

Le but de la présente Note est de montrer que ces résultats peuvent être obtenus en partant de la formule de Newton $V = \sqrt{E/\delta}$, où V est la vitesse du son pour les propagations longitudinales, E le module d'élasticité de Young et δ la masse spécifique du métal employé.

Cette formule est valable aussi pour les barres métalliques dans le cas des ondes longitudinales ([2]).

Les valeurs de E, pour les différentes températures, ont été trouvées dans le *Handbuch der Physik* ([3]) comme valeurs expérimentales pour le domaine — 20-600° C. En ce qui concerne les valeurs de δ, nous avons supposé, dans une première approximation, que cette valeur est la même que celle de l'acier, considérée à 20° C, c'est-à-dire $\delta = 7{,}85\ \text{g/cm}^3$.

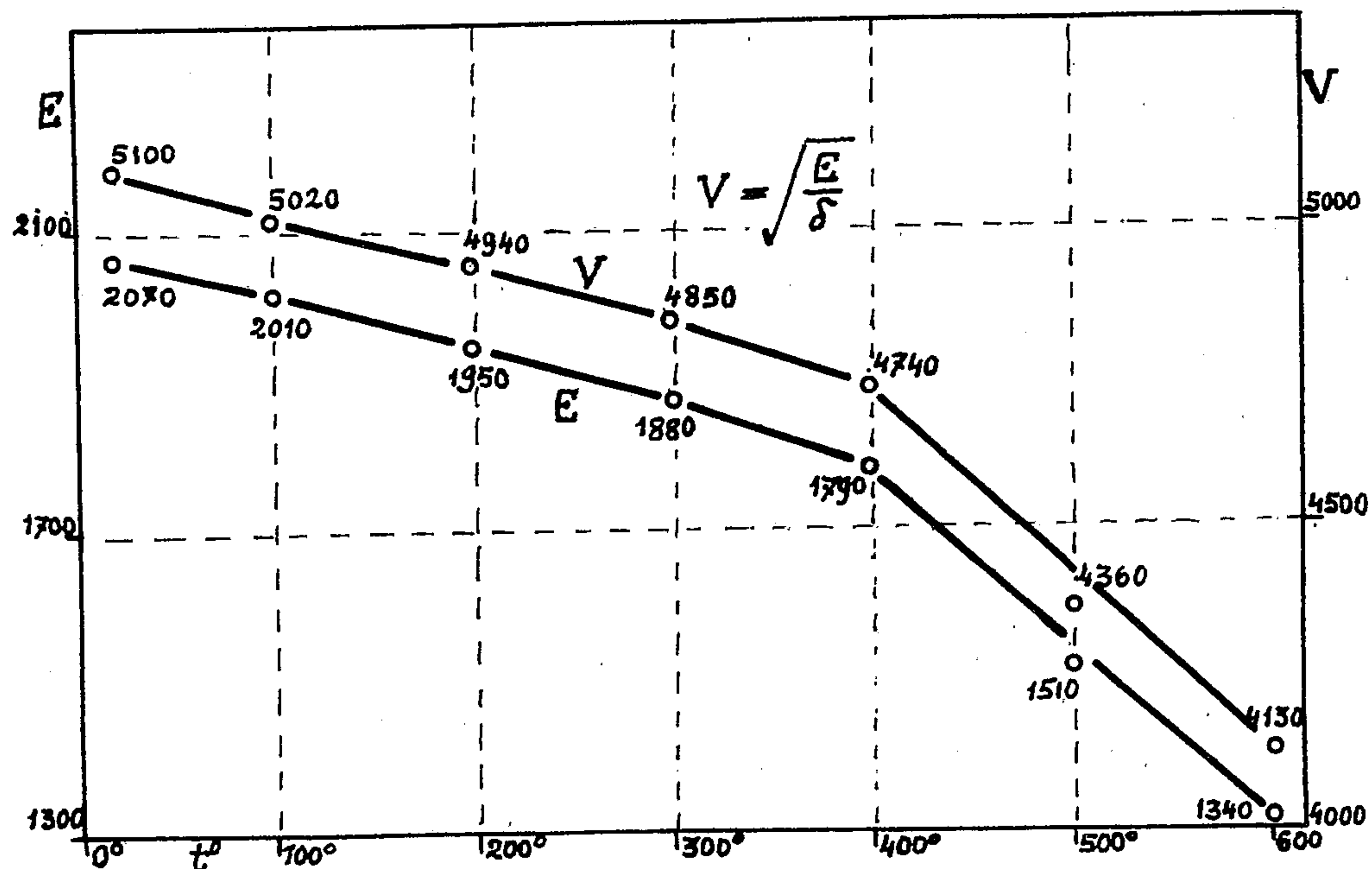
Avec ces considérations, nous avons construit le tableau suivant, qui représente les valeurs calculées à diverses températures, pour les vitesses du son dans la barre d'acier.

t (°C).	E (kg/cm²).	V (m/s).	*t* (°C).	E (kg/cm²).	V (m/s).
20..........	$2{,}07.10^6$	5 100	400..........	$1{,}79.10^6$	4 740
100..........	2,01 »	5 020	500..........	1,51 »	4 360
200..........	1,95 »	4 940	600..........	1,34 »	4 130
300..........	1,88 »	4 850			

Les courbes suivantes représentent les variations de E et de V avec la température.

Dans le domaine exploré par nous (16-366° C), la dépendance de V avec la température, peut être considérée comme linéaire. Cela correspond aux valeurs calculées, en partant de la formule de Newton. En même temps, en regardant les deux tableaux concernant les valeurs observées et calculées de la vitesse du son dans la barre en acier, on remarque une très bonne concordance.

Cette vérification justifie, dans le cas de l'acier et pour le domaine 16-366° C, l'utilisation de la méthode du *déplacement de la*



bande principale de résonance acoustique, pour la détermination de la variation de la vitesse du son avec la température.

(*) Séance du 10 avril 1961.

(¹) C. Sălceanu et E. Huschitt, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2731.

(²) Bergmann, *Der Ultraschall* (éd. russe), 1956, p. 342.

(³) *Hand. Phys.*, 6, 1928, p. 627.

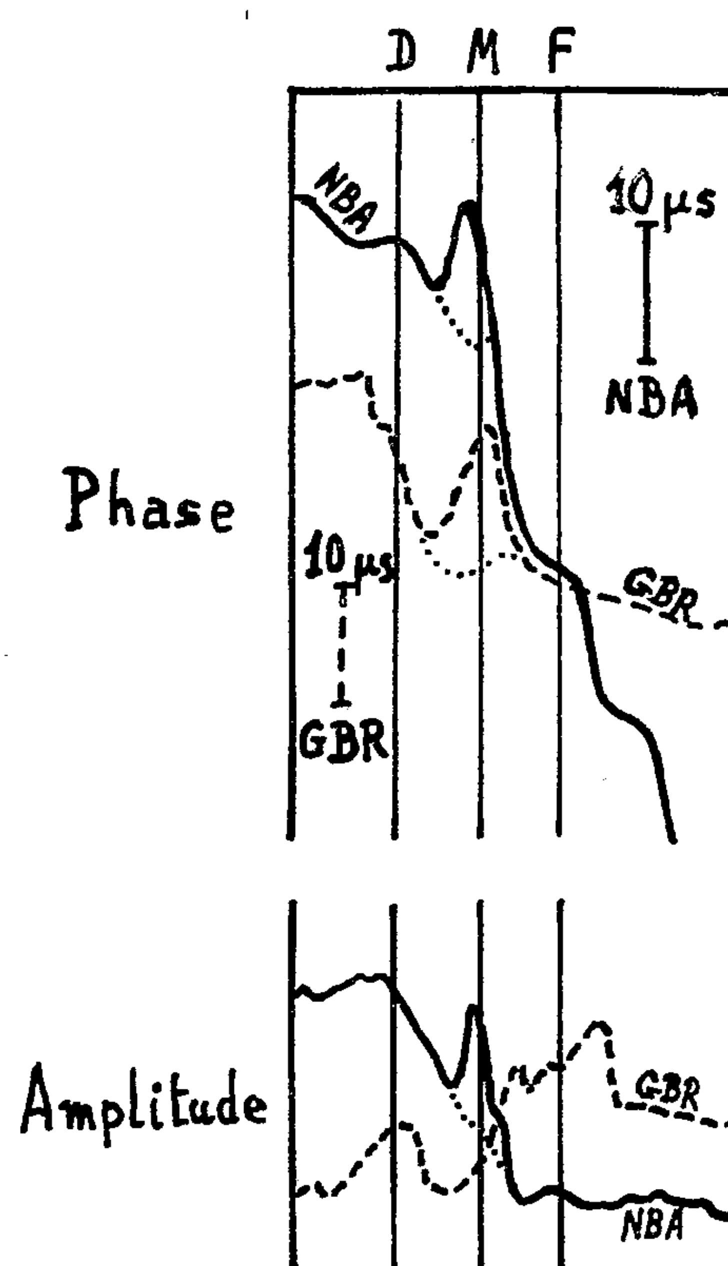
CHRONOMÉTRIE HERTZIENNE. — *Influence de l'éclipse totale de Soleil du 15 février 1961 sur la durée de trajet des ondes myriamétriques.* Note (*) de MM. **Bernard Decaux**, **André Gabry**, **Jean Lachâtre** et **Jacques Lucas**, présentée par M. André Danjon.

La phase et l'amplitude des émissions de Rugby (GBR) et Panama (NBA) ont été enregistrées à La Turbie (Alpes-Maritimes) pendant l'éclipse ainsi que les jours précédents et suivants. L'éclipse a reproduit les conditions de propagation de nuit. Diverses particularités ont été observées.

L'enregistrement continu de la phase des émissions de fréquences étalon sur ondes myriamétriques permet, comme deux d'entre nous l'ont signalé dans une précédente Note ([1]), d'étudier les variations de la durée de trajet suivant les conditions de propagation, plus particulièrement en fonction de l'heure. L'éclipse de Soleil du 15 février dernier, totale dans le midi de la France, permettait d'effectuer dans les meilleures conditions d'intéressantes expériences dans ce domaine. Nous avons transporté au fort de la Tête-de-Chien près de La Turbie (Alpes-Maritimes), où se trouve une annexe du C. N. E. T., une partie du matériel d'enregistrement habituellement en service à Bagneux, montée pour la circonstance dans un camion-laboratoire. Un oscillateur à quartz de référence, équipé de transistors et muni d'une source de courant interne, a été transporté en fonctionnement et installé, à la Tête-de-Chien, dans un local souterrain une semaine avant l'éclipse; il a pu ainsi garder la stabilité de fréquence nécessaire. L'ensemble des enregistreurs a été en service permanent du 7 au 16 février pour la phase des deux émetteurs de Rugby (GBR) sur 16 kHz et de Panama (NBA) sur 18 kHz, ainsi que pour l'amplitude de leur réception (en échelle arbitraire).

L'intérêt de telles expériences résultait des conditions particulières de propagation dues à la situation géographique et à l'heure de l'éclipse. La zone centrale de l'éclipse se trouvait orientée, par rapport à la Tête-de-Chien, à peu près à 45° de la direction de Rugby et à 15° seulement de celle de Panama. Par conséquent les ondes venant de Rugby traversaient une zone beaucoup moins éclipsée que celles de Panama. D'autre part, le maximum de l'éclipse se produisant à 7 h 34 T. U. alors que le Soleil s'était levé au niveau de la mer à 6 h 31 (5 h 30 environ dans l'ionosphère), le trajet des ondes de Rugby était pratiquement entièrement dans le jour, tandis que celui des ondes de Panama était encore aux deux tiers dans la nuit. Enfin il y a lieu de remarquer que le déplacement de l'ombre de la Lune s'effectuait (en sens inverse de celui du lever du Soleil), à une vitesse près de sept fois plus grande qu'un coucher, ou un lever, de Soleil normal.

Les résultats obtenus furent les suivants. Dans les jours autres que le 15 février, la variation de la durée de trajet entre la nuit et le jour a atteint en moyenne 20 μs pour Rugby et 75 μs pour Panama. Au moment de l'éclipse, la durée de trajet a repris pour les deux émissions une valeur voisine de celle de la nuit, sa variation suivant sensiblement la grandeur de l'éclipse. Mais il y a lieu de souligner que le maximum d'effet s'est produit pour Panama quelques minutes avant le maximum de l'éclipse, et pour Rugby quelques minutes après ce maximum; l'écart entre les deux a été



d'environ 10 minutes (la faible vitesse de déroulement de l'enregistreur ne permettant pas de préciser davantage). L'amplitude de la réception de Panama a présenté au moment de l'éclipse une augmentation, dont l'allure est analogue à celle de la phase; au contraire l'intensité de réception de Rugby n'a pas évolué de façon différente de celle des autres jours. La figure ci-dessus résume les divers enregistrements. Les lettres D, M et F désignent respectivement le début de l'éclipse (coïncidant avec le lever du Soleil au sol), son maximum et sa fin; les raccords de courbes en pointillé représentent la forme qu'aurait présenté chaque courbe en l'absence d'éclipse, d'après les enregistrements des autres jours.

Il est intéressant de comparer l'influence de l'éclipse à l'effet habituel des levers et couchers de Soleil, tel qu'il a été décrit dans la Note précitée (1). Par exemple l'action de l'éclipse a suivi avec peu de retard l'obscurcis-

sement de l'ionosphère, alors que l'effet d'un coucher du Soleil s'étale sur près de 2 h pour Rugby, bien que ce coucher soit en réalité pratiquement simultané sur tout le trajet des ondes. Le décalage d'une dizaine de minutes entre les maximums d'effet pour les deux émissions doit être également remarqué, et semble en relation avec les situations différentes des deux trajets, que nous avons citées plus haut.

En même temps que les enregistrements effectués sur les émissions de Rugby et de Panama, nous avions organisé l'enregistrement du niveau des parasites atmosphériques sur 27 kHz. Ce niveau a marqué au moment de l'éclipse une remontée après la diminution habituelle liée à la fin de la nuit. Il ne semble pas cependant que cette remontée puisse être attribuée à l'éclipse d'une façon certaine, car des courbes analogues ont été observées à d'autres dates.

Un enregistrement de l'intensité de réception des émissions de fréquences étalon sur 5 MHz avait été également entrepris ; mais la complexité due à la réception simultanée de plusieurs émissions d'Europe et d'Amérique n'a pas permis d'en tirer des conclusions.

(*) Séance du 10 avril 1961.

(1) B. DECAUX et A. GABRY, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2187.

(*Centre National d'Études des Télécommunications, Département Fréquences, Bagneux.*)

ÉLECTRONIQUE. — *L'effet de scintillation dans les autooscillateurs à lampes.* Note (*) de M. **Augustin Blaquière**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans un travail antérieur ([1]), nous avons analysé les sources de fluctuations qui interviennent dans un autooscillateur à lampe à circuit oscillant branché sur la grille. Notamment le bruit de grenaille de la lampe a été introduit dans la théorie en plaçant dans le circuit de grille une résistance fictive R_L conformément au schéma 1.

Nous nous proposons d'utiliser ici ce modèle pour étudier l'effet du bruit de fond anormal de la lampe dans le domaine des basses fréquences (effet de scintillation) sur le régime de l'autooscillateur. Nous jetterons ainsi un pont entre la théorie phénoménologique de M. Buyle-Bodin, qui n'est valable que pour les composantes lentes du bruit de scintillation, et notre théorie générale antérieure. Ainsi se trouvera précisé un point délicat, dans une région du spectre qui est très importante pour la spectrométrie hertzienne.

L'introduction de la résistance fictive R_L représente l'application sur la grille d'une force électromotrice aléatoire $E_L(t)$ à laquelle on conférera maintenant les propriétés nécessaires pour représenter un bruit de scintillation.

En général, ce bruit est défini par son spectre, donné sur les figures 13 et 48 de la référence ([5]). Il présente une branche d'allure presque infinie aux basses fréquences. Nous reviendrons à ce spectre pour appliquer les résultats de notre théorie. Mais pour le calcul lui-même, nous utiliserons la force électromotrice instantanée totale $E_L(t)$ aux bornes de R_L. Cette force électromotrice présente des fluctuations lentes et de grande amplitude, ce qui nous autorisera à *négliger ses dérivées par rapport au temps* dE_L/dt, *etc.* dans les calculs.

Nous introduirons cette hypothèse dans l'équation d'oscillation perturbée par le bruit de la lampe ([2]), qui s'écrit, avec la variable v, tension aux bornes de C :

$$(1)\quad \left[LC\frac{d^2}{dt^2}+(Ms+rC)\frac{d}{dt}+1\right]v+Ma\frac{d}{dt}(v+E_L)^2+Mb\frac{d}{dt}(v+E_L)^3=-Ms\frac{d}{dt}E_L.$$

Les coefficients a et b sont ceux qui interviennent dans l'expression de la caractéristique de la lampe (lampe à grande résistance interne)

$$i_p=sV_g+aV_g^2+bV_g^3,$$

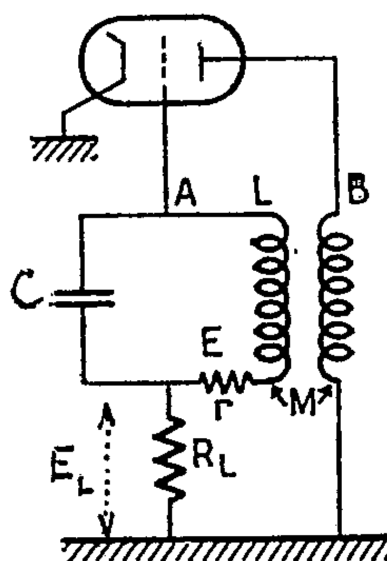
i_p est la composante variable du courant de plaque; V_g celle de la tension de grille; M, la mutuelle de couplage entre le circuit de plaque et le circuit oscillant de grille; L, C, r, sont respectivement la self, la capacité et la résistance-série du circuit oscillant (*fig.* 1).

L'équation (1) s'écrit, développée en v :

$$\left[LC\frac{d^2}{dt^2}+(Ms+rC)\frac{d}{dt}+1\right]v+Ma\frac{d}{dt}v^2+Mb\frac{d}{dt}v^3$$
$$=-M\frac{d}{dt}[sE_L+2av\,E_L+a\,E_L^2+3bv^2E_L+3bv\,E_L^2+b\,E_L^3].$$

Si maintenant on exprime l'hypothèse que $E_L(t)$ est une fonction lentement variable, et si l'on néglige les termes en dE_L/dt, on obtient

(2)
$$\left[LC\frac{d^2}{dt^2}+(Ms+rC)\frac{d}{dt}+1\right]v+Ma\frac{d}{dt}v^2+Mb\frac{d}{dt}v^3$$
$$=-2MaE_L\frac{dv}{dt}-6Mb\,E_Lv\frac{dv}{dt}-3Mb\,E_L^2\frac{dv}{dt}.$$



Enfin nous appliquerons à cette équation la méthode du premier harmonique. Posant

$$v=v_0\sin\omega_0 t\qquad\left(v_0,\ \text{amplitude constante};\qquad \omega_0=\frac{1}{\sqrt{LC}}\right)$$

et identifiant les termes fondamentaux des deux membres, il vient

$$(Ms+rC)\,v_0\omega_0\cos\omega_0 t+\frac{3Mb}{4}v_0^3\omega_0\cos\omega_0 t=-2MaE_Lv_0\omega_0\cos\omega_0 t-3MbE_L^2v_0\omega_0\cos\omega_0 t.$$

Négligeant le terme en E_L^2 au second membre, on obtient l'expression de l'amplitude d'oscillation v_0, qui se trouve lentement modulée par la fonction $E_L(t)$:

(3)
$$v_0=2\sqrt{-\frac{Ms+rC+2MaE_L}{3Mb}}.$$

1° L'accrochage ne peut se produire que si l'expression qui figure sous le radical est positive. Nous nous placerons dans la zone d'accrochage, assez loin pour que le terme fluctuant laisse toujours l'argument du radical positif; la zone ainsi interdite est si étroite qu'elle n'intervient pas en pratique.

2° Dans ces conditions, on tire de l'expression (3) les fluctuations relatives d'amplitude dues à l'effet de scintillation, en dérivant logarithmiquement, et l'on obtient finalement pour le carré moyen :

$$\overline{\delta\rho_0^2} = -\frac{4Ma^2}{3b(Ms+rC)}\overline{E_L^2}.$$

Il est intéressant de rapprocher ce résultat de l'expression que nous avions obtenue [1], [3] en évaluant l'effet du bruit thermique du circuit oscillant sur l'amplitude d'oscillation

$$\overline{\delta\rho^2} = -\frac{kTr}{2(Ms+rC)},$$

$4kTr$ étant le carré moyen des fluctuations thermiques aux bornes de la résistance r du circuit oscillant, par unité de bande de fréquence. En effet, on voit que, dans les deux cas, *le bruit devient très fort au voisinage de l'accrochage*, $Ms + rC$ tendant vers zéro.

Il est aussi intéressant de noter que le coefficient de courbure a qui n'intervient pas dans la valeur de l'amplitude stabilisée en l'absence de bruit, joue un rôle très important dans « l'injection » du bruit de scintillation, de même qu'il joue un rôle important dans la création d'harmoniques. Et ceci est bien intuitif puisque le bruit de scintillation, qui s'introduit en basse fréquence, ne peut avoir un effet sensible au voisinage de la fréquence d'oscillation (qui est une fréquence élevée), que par la création de « produits de modulation » entre les termes de basse fréquence et le signal. Ce mécanisme s'apparente à celui de la création des harmoniques.

Si l'on regroupe les termes linéaires en dv/dt dans l'équation (2), on obtient pour coefficient : $Ms + rC + 2MaE_L + 3MbE_L^2$, qu'on peut interpréter en introduisant une fluctuation aléatoire de la pente de la lampe comme l'a fait M. Buyle-Bodin. On retrouve ainsi la formule (1) de la référence [4]. Les fluctuations de pente proviennent ici de la polarisation aléatoire de grille, et notre méthode les explicite en fonction des paramètres classiques, suivant

$$s(E_L) = s + 2aE_L + 3bE_L^2 \cong s + 2aE_L \qquad \text{(en négligeant } E_L^2\text{)}.$$

(*) Séance du 5 avril 1961.

(1) A. Blaquière, *Ann. Radioélectr.*, 8, 1953, p. 36; *Thèse de Doctorat ès sciences physiques*, Paris, 1953.

(2) Équation (II.6) de la référence précédente.

(3) A. Blaquière, *Annales Françaises de Chronométrie*, 10, 1956, 26e année, 2e série.

(4) M. Buyle-Bodin, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1618.

(5) P. Grivet et A. Blaquière, *Le bruit de fond*, Masson et Cie, Paris, 1958.

ÉLECTRONIQUE. — *Sur le comportement des tubes à gaz rare ionisés lors du passage d'une impulsion brève.* Note (*) de MM. **Robert Desbrandes**, **Guy Norel** et **Yves Morineau**, transmise par M. Louis Néel.

Le phénomène observé expérimentalement par les auteurs concerne l'apparition d'une conductivité supplémentaire du plasma consécutive au passage d'une impulsion brève sur une électrode placée dans un tube à gaz rare ionisé. Cette conductivité se manifeste par un créneau dont la durée est directement fonction de la hauteur de crête des impulsions excitatrices. La durée du créneau peut atteindre plusieurs millisecondes.

Le tube dont on se propose d'étudier le comportement est constitué d'une électrode centrale (ruban torsadé), équidistante de deux plaques circulaires portées au même potentiel (potentiel d'ionisation du gaz).

Le gaz utilisé peut être l'hélium, le néon, l'argon, le krypton ou le xénon. Le tube est rempli à une pression voisine de celle qui correspond au minimum de la courbe de Paschen. La tension d'ionisation appliquée est de l'ordre de 500 V et une résistance variable règle le courant de fonctionnement à sa valeur optimale : 5 mA dans l'exemple choisi.

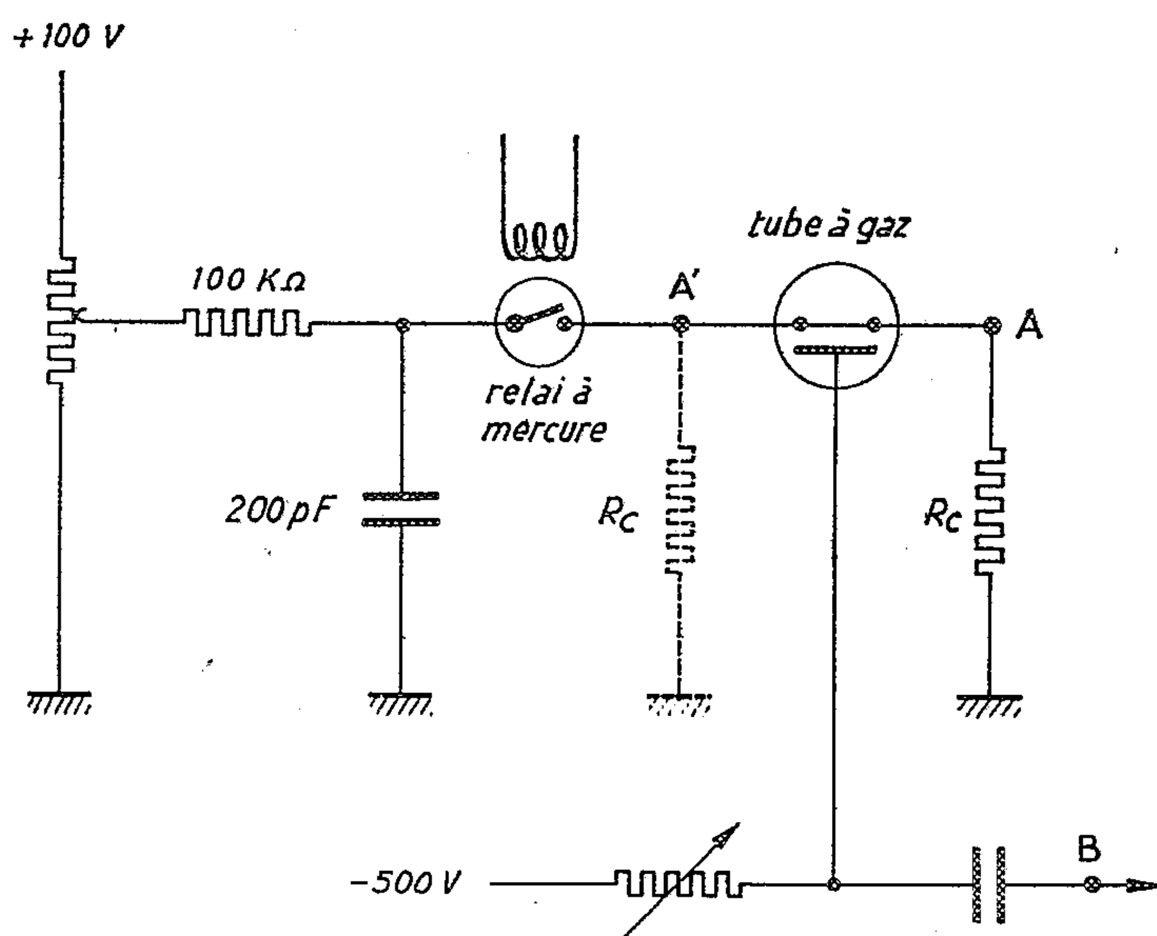


Fig. 1.

Les impulsions sont fournies par un étinceleur ou un relais à mercure du type Clare HGS 1004 de temps de montée inférieur à $3,5.10^{-9}$ s. Ces impulsions traversent le tube à gaz, sur l'électrode centrale, pour se dissiper dans la résistance R_c. R_c peut aussi être placée en A' comme l'indique la figure 1.

Dans l'exemple étudié ici, le tube à gaz est un tube au xénon (pres-

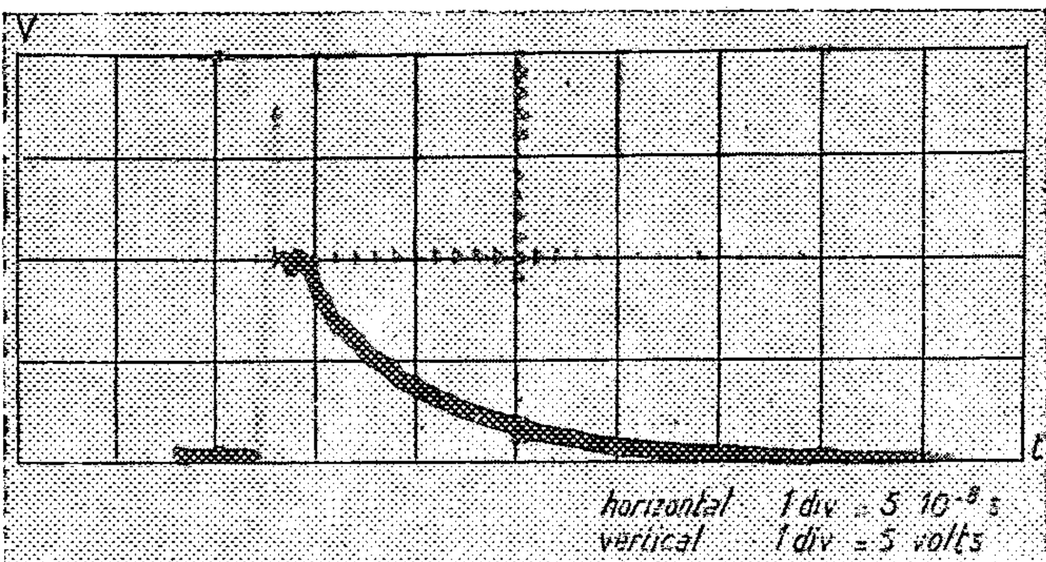


FIG. 2 15 volts

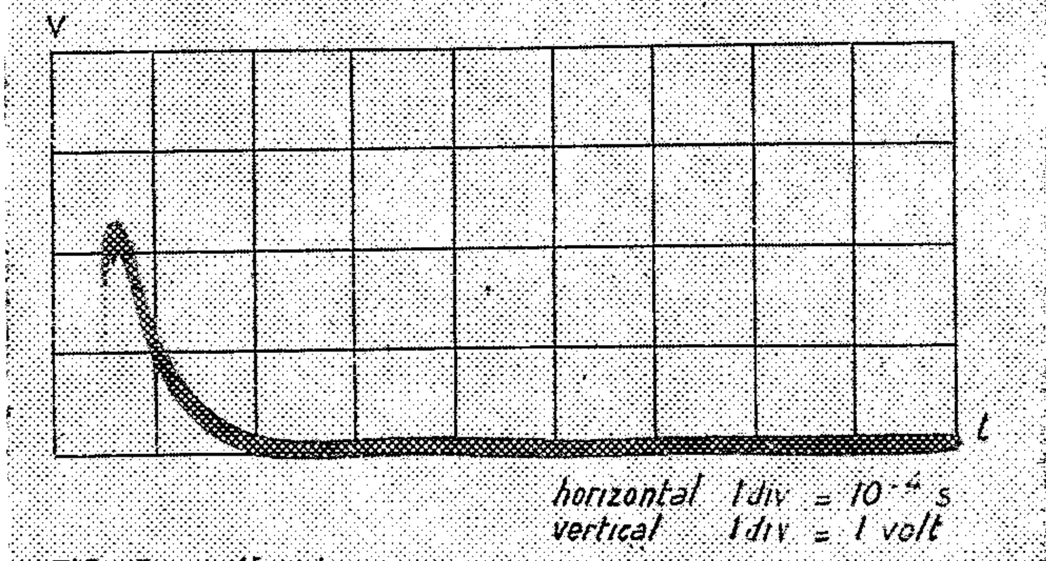


FIG. 3 15 volts

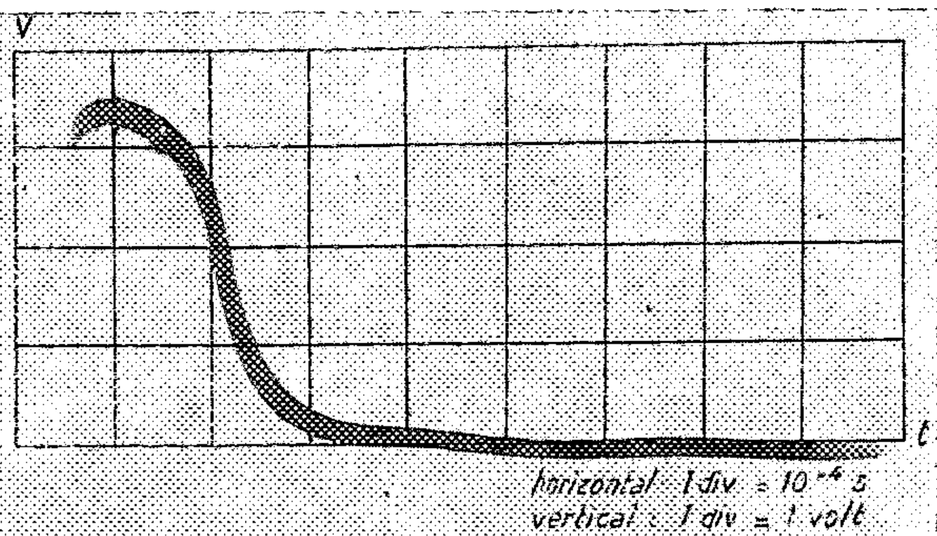


FIG. 4 20 volts

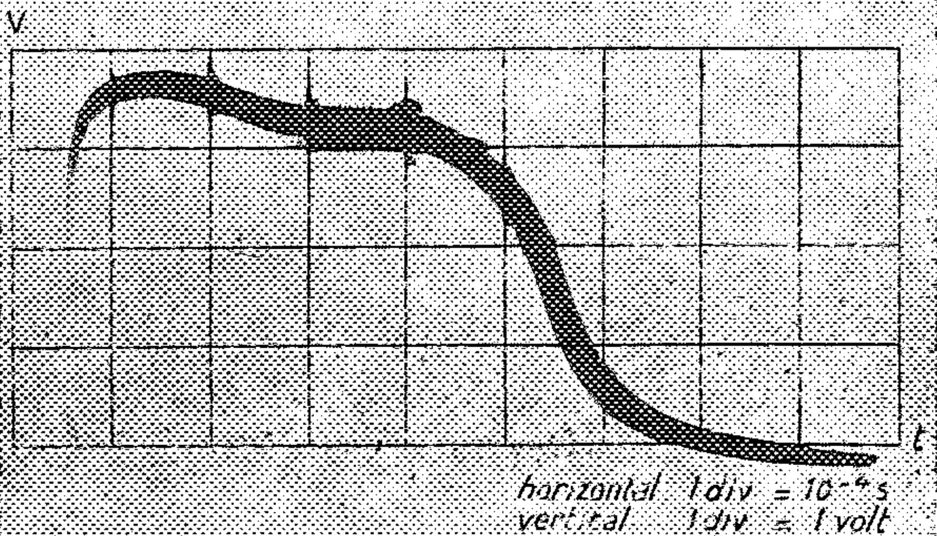


FIG. 5 40 volts

sion : 3 mm Hg). La figure 2 représente l'impulsion excitatrice telle qu'elle apparaît en A ou A', sur un oscilloscope Tektronix 581 de temps de montée $3{,}5.10^{-9}$ s. La figure 4 représente la réponse obtenue en B avec le même oscilloscope. On peut voir que la durée de cette nouvelle impulsion est de l'ordre de 150 μs, soit 1000 fois la durée de l'impulsion excitatrice. Les figures 4 et 5 donnent les créneaux de réponse correspondant à des impulsions excitatrices dont les tensions de crête sont de 20 et 40 V.

La figure 6 montre que la largeur du créneau est sensiblement proportionnelle à la hauteur de crête des impulsions excitatrices. Nous voyons aussi qu'une impulsion minimale de 11 V est nécessaire pour déclencher le tube. C'est ce que nous avons vérifié expérimentalement.

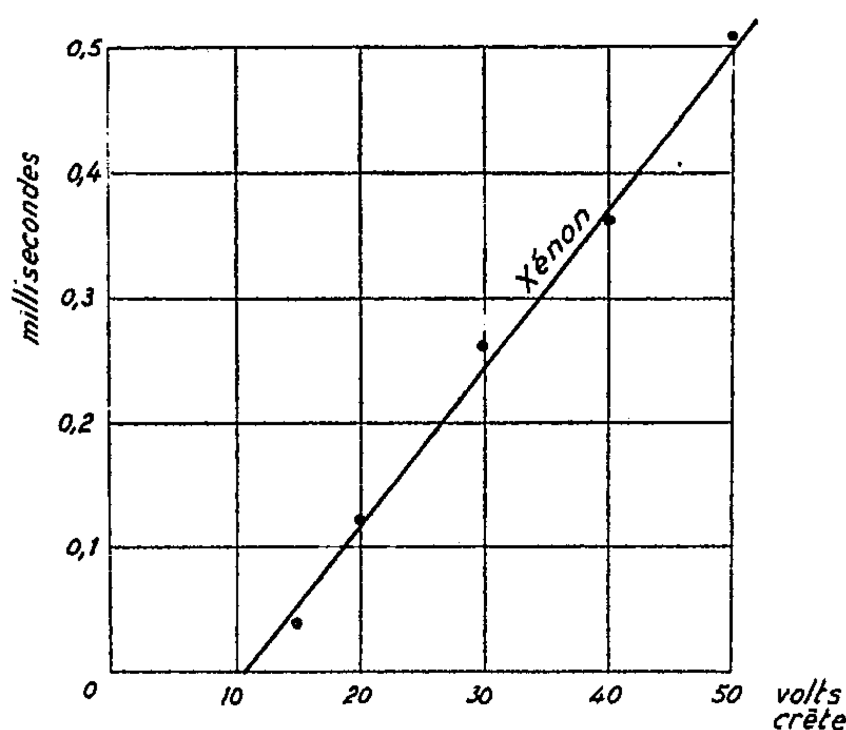


Fig. 6.

Les créneaux obtenus peuvent être intégrés et la tension moyenne est alors, si la fréquence de récurrence est constante, représentative de la valeur de la crête. Cette méthode permet d'obtenir la déviation complète (10 mV) d'un millivoltmètre enregistreur type MECI pour une variation de crête de 0,5 V, pour une fréquence de 100 impulsions/s.

Un voltmètre de crête basé sur ce principe peut donc avoir une très grande sensibilité.

La même expérience a été répétée avec des gaz rares plus légers que le xénon. Il apparaît que plus le gaz est léger, plus la tension de crête de l'impulsion excitatrice doit être importante pour déclencher le phénomène rapporté pour le tube au xénon.

(*) Séance du 5 avril 1961.

(Laboratoire de Diagraphies, Institut français du Pétrole, Rueil-Malmaison.)

MAGNÉTO-OPTIQUE. — *Sur les relations entre l'expérience de Hanle et la précession de spin induite optiquement. Application à l'étude des niveaux excités des atomes.* Note (*) de M. **Alfred Kastler**, présentée par M. Gustave Ribaud.

L'auteur propose de faire l'expérience de résonance optique dans un champ magnétique en utilisant des impulsions de lumière excitatrice se succédant à la période de Larmor de l'état excité. On obtient alors une précession cohérente des spins de l'état excité qui se manifeste par une modulation de la lumière de résonance optique pour un observateur convenablement situé. L'effet présente les caractères d'un effet de résonance et disparaît lorsque la fréquence d'impulsion est différente de la fréquence de Larmor.

Dans une Note récente, Bell et Bloom [1] viennent de montrer qu'il est possible — en éclairant des atomes paramagnétiques en lumière de résonance modulée à la fréquence de Larmor — de provoquer une précession cohérente des spins de ces atomes à l'état fondamental. Le but de la présente Note est d'indiquer l'analogie entre cette expérience et l'expérience de Hanle [2] et de proposer une méthode magnéto-optique qui permet de déterminer le facteur de Landé et la durée de vie des niveaux *excités* des atomes atteints par excitation optique.

Rappelons en quoi consiste l'expérience de Hanle : Soit $Oxyz$ un trièdre trirectangle. L'expérience de résonance optique d'une vapeur monoatomique est faite dans les conditions suivantes : On éclaire la vapeur par un faisceau de lumière qui se propage suivant Oy, la lumière étant polarisée rectilignement avec son vecteur électrique suivant Oz. Un observateur étudie l'intensité et l'état de polarisation de la lumière de résonance optique émise suivant Ox. En absence de champ magnétique cette lumière est fortement polarisée avec prédominance de vecteur électrique suivant Oz (le degré de polarisation observé dépend du schéma Zeeman de la raie de résonance, la polarisation est complète pour les raies de résonance des isotopes pairs des éléments Hg, Cd, Zn, Mg).

Lorsqu'on applique un faible champ magnétique H_0 suivant la direction d'observation Ox, l'observateur constate une dépolarisation de la lumière de résonance en même temps qu'une rotation du plan de polarisation dans le sens de la précession de Larmor. La mesure du degré de polarisation en fonction de H_0 permet la détermination de la durée de vie τ du niveau excité.

L'effet Hanle peut être interprété par une théorie semi-classique simple [2] que nous rappelons : l'excitation optique par une vibration lumineuse parallèle à Oz crée dans l'atome un dipôle excité vibrant suivant Oz, rayonnant la lumière de résonance et amorti avec une constante d'amortissement $\Gamma = 1/\tau$. Lorsque l'atome est soumis à un champ magnétique H_0, l'axe de ce dipôle est entraîné par la précession de Larmor autour

de H_0 et les propriétés spatiales de l'émission s'en trouvent modifiées. La modification intéressante se produit pour des vitesses angulaires de précession telles que l'amortissement du dipôle soit grand avant que celui-ci ait précessé d'un tour complet, donc dans la région $\omega_0 \tau = \gamma H_0 \tau < 2\pi$ (ω_0 est la pulsation de la précession de Larmor et γ le rapport gyromagnétique du niveau excité). Lorsque le champ H_0 est devenu intense et que $\omega_0 \tau \gg 2\pi$, le dipôle rayonnant fait un grand nombre de tours avant de s'amortir. Son rayonnement est alors celui d'un éventail devenu isotrope dans le plan yOz. Ce résultat reste valable si nous remplaçons le modèle classique de l'atome amorti par une collection d'atomes excités d'une manière aléatoire dans le temps par un rayonnement incident permanent et lorsque ces atomes émettent d'une manière discontinue des photons suivant une loi de probabilité en $\exp[-(t/\tau)]$.

Supposons maintenant que le cas $\omega_0 \tau \gg 2\pi$ soit réalisé, mais que, nous inspirant de la suggestion de Bell et Bloom, nous éclairions les atomes non pas de manière permanente, mais par des impulsions de lumière de pulsation ω. Considérons d'abord le cas où la lumière excitatrice est polarisée rectilignement suivant Oz et discutons les observations faites par deux observateurs visant l'un suivant Ox et l'autre suivant Oz.

Nous devons distinguer deux cas $\omega = \omega_0$ et $\omega \neq \omega_0$. Des atomes seront excités par chaque pulsation lumineuse, et leur dipôle rayonnant sera entraîné par la précession de Larmor autour de H_0. Si $\omega = \omega_0$, de nouveaux atomes excités seront créés chaque fois que des dipôles précédemment excités repassent pendant leur précession à la verticale Oz. Il se produit ainsi un effet cumulatif. Tous les atomes excités par les impulsions successives de lumière tournent autour de H_0 *en accord de phase et émettent de façon cohérente, comme le ferait un dipôle tournant unique.* L'observateur visant suivant Oz observe une lumière modulée de pulsation 2ω. Il voit des maximums de lumière chaque fois que le dipôle passe sur Oy. La modulation qu'il observe est en quadrature de phase avec la pulsation excitatrice. L'observateur visant suivant Ox pourra voir également des modulations de lumière de pulsation 2ω s'il est muni d'un polariseur. La phase des pulsations observées par lui dépendra de l'angle d'orientation de ce polariseur.

Si la lumière excitatrice est polarisée circulairement, nous devons remplacer le modèle de dipôle rectiligne vibrant par un « dipôle tournant » entraîné lui aussi par la précession de Larmor autour de Ox. Dans ce cas l'observateur visant suivant Oz muni d'un analyseur circulaire voit une modulation de l'intensité lumineuse de pulsation ω. S'il utilise comme analyseur une lame quart d'onde suivie d'un prisme biréfringent, il obtient deux images dont les modulations sont en opposition de phase et il peut alors employer un procédé de détection différentielle ([8]).

Supposons maintenant que la pulsation ω de la lumière excitatrice s'écarte de ω_0. Dans ce cas les dipôles successivement excités sont décalés

en phase dans leur précession de Larmor et s'étalent en éventail. Lorsque l'angle de l'éventail de l'ordre de $(\omega - \omega_0)\tau$ devient plus grand que 2π, la modulation vue par les observateurs s'atténue et finit par disparaître. En enregistrant comme « signal de résonance » l'intensité des modulations de la lumière réémise en fonction de $\omega - \omega_0$ on pourra donc tracer des courbes de résonance très semblables à des courbes de résonance magnétique. Leur emplacement fournira la valeur du facteur de Landé du niveau excité, leur largeur donnera la valeur de la durée de vie τ. L'expérience doit être aisément réalisable sur les états $^3P_1$ des atomes de zinc et de cadmium de longue durée de vie, en modulant la lumière excitatrice avec une cellule de Kerr sur une fréquence de l'ordre de 10 MHz.

Une difficulté expérimentale est due à la lumière parasite modulée provenant de la lumière excitatrice diffusée par les parois de la cellule de résonance. La lumière de résonance est modulée en quadrature de phase avec cette lumière parasite. Une détection sensible à la phase permet de séparer les deux effets.

Nous terminerons par deux remarques :

Entre l'expérience réalisée par Bell et Bloom (1) sur des états fondamentaux et l'expérience que nous proposons sur des états excités, il existe la même correspondance qu'entre les expériences de modulation de lumière sur l'état fondamental proposée par Dehmelt (4) et réalisée par Bell et Bloom (5) et les expériences de modulation faites par Series et al. (6) sur des états excités. L'expérience que nous proposons correspond à l'effet réciproque de l'expérience de Series et al.

Au lieu de provoquer la précession cohérente des spins par une modulation de l'intensité de la lumière excitatrice, on peut la produire en modulant la lumière excitatrice en fréquence, par exemple en soumettant la source lumineuse à un champ magnétique alternatif qui module par effet Zeeman la fréquence lumineuse émise.

(*) Séance du 10 avril 1961.

(1) W. E. BELL et A. L. BLOOM, *Phys. Rev. Letters*, 6, 1961, p. 280.

(2) A. C. G. MITCHELL et M. W. ZEMANSKY, *Resonance Radiation and Excited Atoms*, Cambridge University Press, chap. V, 1934.

(3) J. BROSSEL, *Ann. Phys.*, 7, 1952, p. 622, chap. III.

(4) H. G. DEHMELT, *Phys. Rev.*, 105, 1957, p. 1924.

(5) W. E. BELL et A. L. BLOOM, *Phys. Rev.*, 107, 1957, p. 1559.

(6) G. W. SERIES, *The Ann Arbor Conference on Optical Pumping*, The University of Michigan, 1959, p. 149; J. DODD, W. FOX, G. W. SERIES et M. TAYLOR, *Proc. Phys. Soc.*, 74, 1959, p. 789.

(*Laboratoire de Physique de l'École Normale Supérieure, Paris, 5e.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Mobilité des lacunes dans l'argent.*
Note (*) de M. **Yves Quéré**, présentée par M. Francis Perrin.

Des mesures de résistivité sur des échantillons d'argent trempés puis recuits permettent de déterminer l'énergie de déplacement d'une lacune ($0,86 \pm 0,06$) eV et celle d'un autre défaut, sans doute une bilacune ($0,58 \pm 0,02$) eV.

Après avoir trempé des lacunes dans un métal, on peut les chasser par recuit, car elles sont en équilibre métastable.

Il est malheureusement difficile de savoir *a priori* comment ces lacunes ont évolué au cours même de la trempe. Cette évolution, qui dépend surtout de la température et de la vitesse de trempe, peut conduire à la disparition de certaines des lacunes, mais aussi à leur rencontre pour former en premier lieu des bilacunes : le métal, après trempe, peut donc contenir soit des lacunes, soit des bilacunes, soit un mélange de ces deux types de défauts.

On peut en chauffant mesurer l'énergie d'activation pour leur déplacement. Comme les énergies de déplacement pour une lacune et pour une bilacune sont sans doute assez différentes ([1]), on doit pouvoir les distinguer l'une de l'autre.

Nous avons trempé depuis différentes températures, des fils d'argent ($\Phi = 100\ \mu$) avec une technique précédemment décrite ([2]) et étudié la variation par recuit de la résistivité $\Delta\rho$ induite par la trempe.

Recuits isochrones. — Ces recuits sont effectués par passage d'un courant dans le fil pendant 1 mn. La température du recuit est déterminée par la mesure de la résistance électrique du fil. La résistivité après recuit est mesurée dans l'azote liquide. On trouve alors (*fig.* 1) deux types de revenus suivant la température de trempe θ, comme dans le cas de l'aluminium ([3]) :

— $\theta < 600^\circ$ C : le recuit se fait en un stade. L'interprétation en est que les lacunes disparaissent sur des puits fixes;

— $\theta > 600^\circ$ C : on trouve deux stades de recuit; le premier représente sans doute l'agglomération des défauts en boucles ou tétraèdres de dislocations ([4]), le second la disparition, par autodiffusion, de ces dislocations.

Recuits isothermes. — Ils permettent de mesurer les énergies de déplacement E_d en appliquant la méthode de Dorn.

Les fils sont ici recuits dans un bain d'huile de squalane. La résistivité est mesurée à la température de l'hydrogène liquide. Deux cas sont à envisager :

— $\theta > 600^\circ$ C : la figure 2 représente des isothermes du premier stade de recuit ($\theta = 760^\circ$ C). L'énergie d'activation correspondante est ($0,58 \pm 0,02$) eV;

— $\theta < 600^{\circ}$ C : la concentration de lacunes est très faible. On peut [5] l'évaluer à 10^{-6}. L'interaction avec les impuretés, dont la concentration est de quelque 10^{-6}, devient importante.

On peut au moins remettre en solution celles des lacunes qui avaient été piégées au cours de la trempe par un long revenu à basse température (2 h à 55° C).

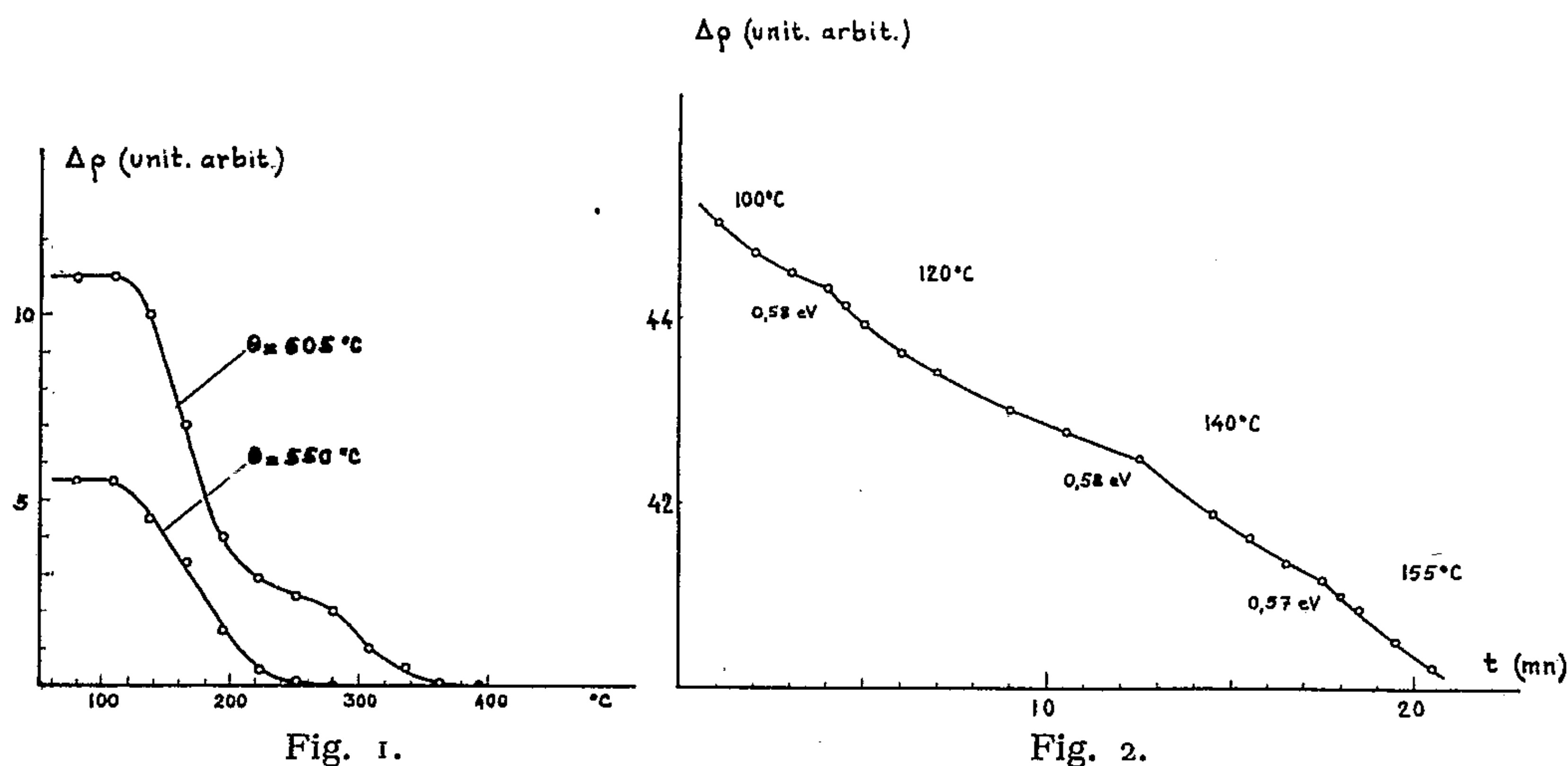


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Variation par recuits isochrones de la résistivité d'argent trempé. Durée des recuits : 1 mn. θ représente la température de l'argent avant trempe.

Fig. 2. — Variation par recuits isothermes de la résistivité d'argent trempé ($\theta = 760^{\circ}$ C).

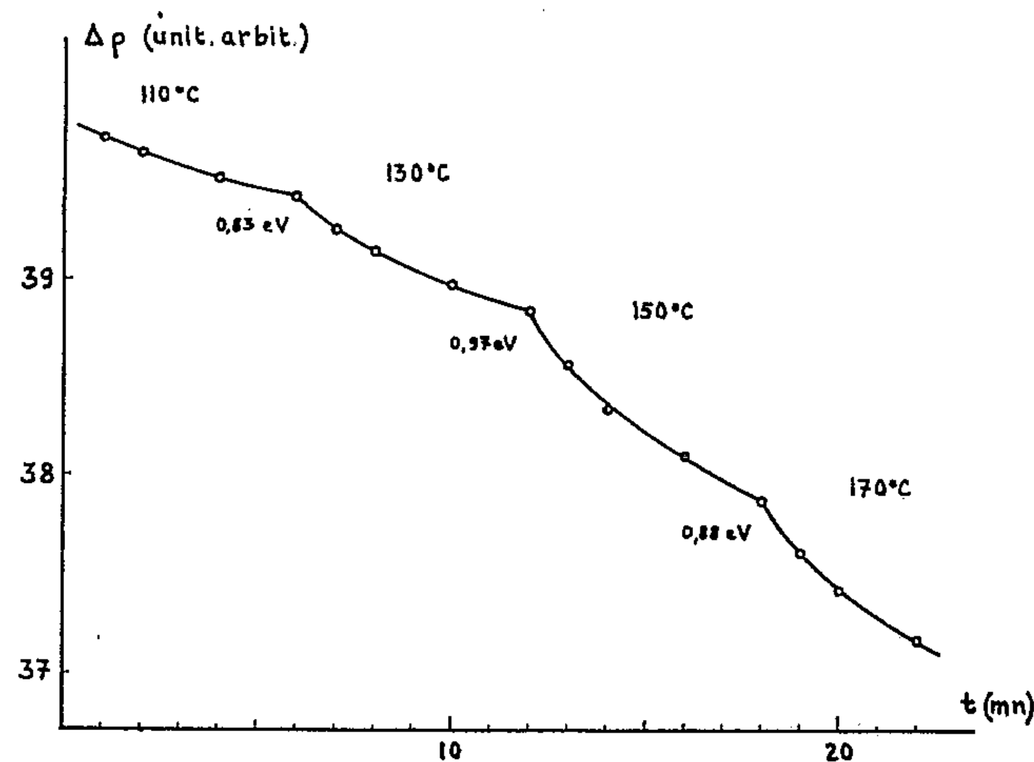


Fig. 3. — Variation par recuits isothermes de la résistivité d'argent trempé ($\theta = 525^{\circ}$ C).

Dans ces conditions, les valeurs de E_d quoique assez dispersées (0,78, 0,79, 0,83, 0,85, 0,88, 0,91 et 0,97 eV) sont significativement différentes de celle trouvée pour le premier stade précédent. Leur moyenne donne

$$E_d = (0,86 \pm 0,06)\ \text{eV} \qquad (\textit{fig. } 3).$$

Conclusion. — La faible énergie trouvée pour le premier stade des recuits après trempes $\theta > 600^\circ$ C, soit $E_d = (0{,}58 \pm 0{,}02)$ eV, suggère que les défauts qu'on voit disparaître sont des bilacunes. On n'aurait donc, dans ce cas, après trempe, pratiquement que des bilacunes dans le réseau. (Il importe de voir que ce fait *ne change rien* à la détermination de l'énergie de formation des monolacunes.)

Ce n'est qu'aux très faibles températures de trempe ($\theta < 600^\circ$ C) que l'on obtient des monolacunes parce que leur nombre est très faible. Leur énergie de déplacement est $(0{,}86 \pm 0{,}06)$ eV. On constate qu'en prenant comme énergie de formation $E_f = 1{,}06$ eV ([2]), on a $E_f + E_d = 1{,}92$ eV, énergie tout à fait comparable à l'énergie d'autodiffusion de l'argent, soit 1,91 eV ([6]). Cette concordance n'est pas modifiée si l'on adopte pour E_f les valeurs trouvées par ailleurs, 1,09 eV ([5]) ou 1,10 eV ([7]).

(*) Séance du 10 avril 1961.

([1]) J. H. Bartlett et G. J. Dienes, *Phys. Rev.*, 89, 1953, p. 848.
([2]) Y. Quéré, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 367.
([3]) C. Panseri et T. Federighi, *Phil. Mag.*, 3, 1958, p. 1223.
([4]) R. E. Smallman et K. H. Westmacott, *J. A. P.*, 30, 1959, p. 603.
([5]) R. O. Simmons et R. W. Balluffi, *Technical Report* n° 21, University of Illinois, Urbana, 1960.
([6]) C. T. Tomizuka et E. Sonder, *Phys. Rev.*, 103, 1956, p. 1182.
([7]) M. Doyama et J. S. Koehler, *Phys. Rev.*, 119, 1960, p. 939.

(*Centre d'Études nucléaires, Saclay.*)

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Bandes d'absorption dues à l'ion* SO_4^{--} *dans* $CuSO_4.5H_2O$ *et dans* $CuSO_4.H_2O$. Note de M. **Itaru Gamo**, transmise par M. Auguste Rousset.

Mesure et interprétation des spectres d'absorption infrarouge de l'ion SO_4^{--} dans $CuSO_4.5H_2O$ et dans $CuSO_4$, H_2O.

On a mesuré entre 2,5 et 15 μ les spectres des deux cristaux en employant un spectrophotomètre Infracord de Perkin-Elmer à un prisme de NaCl. La technique du gâchis de Nujol a été utilisée.

Entre 950 et 1200 cm^{-1} on a observé des bandes caractéristiques de l'ion SO_4^{--}. Cependant, leurs aspects sont très différents dans les deux cristaux. Voici les fréquences observées (en cm^{-1}) avec leurs attributions :

Fréquence.	Attribution.	
	$CuSO_4.5H_2O$.	
1 200 F fine	Vibration de valence S — O	ν_3
1 170 F fine	Id.	ν_3
1 090 m	Id.	ν_3
1 000 F très fine	Vibration de valence S — O	ν_1
966 F très fine	Id.	ν_1
	$CuSO_4,H_2O$.	
1 200 F	Vibration de valence S — O	ν_3
1 120 F	Id.	ν_3
1 070 F (épaulement)	Id.	ν_3
1 020 m très fine	Vibration de valence S — O	ν_1

L'analyse par rayons X [1] montre que les quatre oxygènes de l'ion SO_4^{--} dans $CuSO_4.5H_2O$ ont tous des contacts différents : 1 s'associe à Cu et à H_2O; 2 à Cu et à $2H_2O$; 3 à $2H_2O$ et 4 à $3H_2O$. Puisque dans cette molécule l'interaction sera plus forte entre l'oxygène et le cuivre qu'entre l'oxygène et H_2O [2], les orbitales atomiques des oxygènes 1 et 2 subiront probablement plus de distorsion que ceux des oxygènes 3 et 4. Cela est certainement responsable de la répartition de ν_3 (1 200, 1170 et 1090 cm^{-1}), malgré qu'aucune distorsion de la structure tétraédrique de SO_4^{--} n'ait été observée dans les limites d'incertitude des mesures aux rayons X [1]. La fréquence la plus basse (1090 cm^{-1}) serait associée aux oxygènes 1 et 2. Cette théorie peut être appliquée aussi au dédoublement de ν_1 (1000 et 966 cm^{-1}). ν_1 est apparu à cause d'une violation des règles de sélection par la perturbation ci-dessus. Les bandes de ses composantes sont très fines et leurs intensités sont comparables à celles de ν_3, indiquant que cette perturbation est grande.

Quant à $CuSO_4.H_2O$, l'analyse par rayons X ne donne pour le présent que des paramètres de la maille fondamentale [3]; une comparaison avec

ceux de $CuSO_4.5H_2O$ montre cependant une très grande différence de structure entre eux. Cela explique la différence totale entre les deux spectres. L'une des fréquences ν_1 (966 cm^{-1}) est disparue à la déshydratation partielle. L'autre s'est déplacée de 1000 à 1020 cm^{-1} et a diminué considérablement en intensité. Toutes ces trois observations indiquent un affaiblissement de l'effet des atomes autour d'un SO_4^{--} sur ce mode de vibration. Pour ν_3 au contraire, l'une des fréquences (1120 cm^{-1}) est plus basse que celle correspondante dans $CuSO_4.5H_2O$ (1170 cm^{-1}), et un fort épaulement a été observé à 1070 cm^{-1}. Cela est raisonnablement expliqué par une augmentation de la même influence sur le mode ν_3. Les grandeurs de répartition (80 et 50 cm^{-1}) suggèrent une interaction entre les ions SO_4^{--} très grande. Le cuivre joue peut-être un rôle d'intermédiaire. En d'autres termes, parmi quatre oxygènes d'un ion SO_4^{--}, l'un serait coordonné au cuivre, et les trois autres liés à d'autres atomes. Par conséquent, l'ion SO_4^{--} ressemble presque à une molécule du type CXY_3 comme le chlorure de méthyle. Le nombre des vibrations de valence déterminé théoriquement pour cette structure est 4, en complet accord avec celui observé.

(1) C. A. BEEVERS et H. LIPSON, *Proc. Roy. Soc. London*, A 146, 1934, p. 570.

(2) WYCKOFF, *Crystal Structure*, New-York, 2, 1948, p. 28.

(3) F. HAMMEL, *Ann. Chim.*, 11, 1939, p. 247.

(*Laboratoire de Chimie de la Faculté des Sciences de Waseda, Tokio, Japon.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Moment quadrupolaire du premier état nucléaire excité du fer* 57. Note (*) de M. **Anatole Abragam** et Mlle **Françoise Boutron**, présentée par M. Francis Perrin.

On détermine le signe et un ordre de grandeur du moment quadrupolaire du premier état excité de ^{57}Fe à partir de résultats expérimentaux récents sur l'effet Mössbauer.

On se propose d'interpréter un certain nombre de résultats expérimentaux récents sur l'effet Mössbauer dans certains composés du fer [1], [2], [3], [4] pour en déduire le signe et un ordre de grandeur de la valeur absolue du moment quadrupolaire du premier état excité de $^{57}Fe^*$ ($I = 3/2$, $E = 14,4$ keV), de même que certaines informations sur la structure électronique de l'ion Fe^{++} dans FeF_2.

Le gradient de champ électrique auquel est couplé le moment quadrupolaire nucléaire est un tenseur symétrique $\mathcal{V}$ dont les trois valeurs principales V_{xx}, V_{yy}, V_{zz} satisfont à l'équation de Laplace $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$. Le cas le plus simple est celui d'un gradient axial; alors deux des valeurs principales ont la même valeur $-eq/2$, la troisième étant eq.

Un champ magnétique interne ou appliqué décompose le niveau $I = 3/2$ de $^{57}Fe^*$ en quatre sous-niveaux $m = 3/2, 1/2, -1/2, -3/2$. Le couplage quadrupolaire détruit l'équidistance de ces niveaux. S'il est à symétrie axiale et petit par rapport à l'effet Zeeman la différence

$$h\delta = \left(E_{\frac{3}{2}} - E_{\frac{1}{2}}\right) - \left(E_{-\frac{1}{2}} - E_{-\frac{3}{2}}\right) = \frac{e^2 q Q (3\cos^2\theta - 1)}{2}$$

où θ est l'angle de l'axe de symétrie du gradient et du champ magnétique. Plus généralement, quel que soit le gradient, si le champ magnétique est parallèle à l'un des axes principaux, disons Oy, du gradient, δ a le signe de QV_{yy}, les états propres E_m étant alors définis comme ceux qui se réduisent par continuité aux états correspondants Zeeman lorsque le couplage quadrupolaire s'annule.

Sels ferriques. — Le couplage quadrupolaire est beaucoup plus petit dans les composés ferriques que dans les composés ferreux. L'ion libre Fe^{+++} a la structure électronique $3d^5\ {}^6S$ de symétrie sphérique. Dans un solide le gradient à l'emplacement du noyau peut s'écrire $(1-\gamma)\mathcal{V}_e$, où $\mathcal{V}_e$ est le gradient dû aux charges extérieures à l'ion et $-\gamma\mathcal{V}_e$ une contribution supplémentaire due à la polarisation de l'ion par ces charges. $\mathcal{V}_e$ peut être calculé avec une bonne précision, mais le calcul de γ, généralement un nombre grand et négatif, est beaucoup plus incertain.

Dans Fe_2O_3, antiferromagnétique à la température ordinaire [1], on trouve $\delta = -5,6$ Mc/s.

Bersohn ([5]) calcule $eq = V_{zz}$, où Oz est l'axe ternaire du cristal et estime $\gamma(Fe^{+++}) = -6,5$ par interpolation entre les valeurs calculées de $\gamma(Al^{+++}) = -2,59$ et de $\gamma(Ga^{+++}) = -8,75$, méthode discutable car Fe^{+++} a une couche $3d$ demi-fermée et sa polarisabilité est probablement plus grande que celles de Al^{+++} ou Ga^{+++} dont toutes les couches sont fermées. Il trouve ainsi $Q = -0,19$ barn. Ce calcul erroné suppose implicitement que le champ interne est parallèle à l'axe cristallin, alors qu'à la température de l'expérience il lui est perpendiculaire ([6]). On a donc en réalité $(3\cos^2\theta - 1)/2 = -1/2$ et $(1-\gamma)\,Q = +2,85$ barns. Ce résultat semble en accord avec une détermination récente et directe de $|(1-\gamma)\,Q|$ par Wertheim ([8]).

Le signe positif de Q est confirmé par l'analyse du spectre Mössbauer obtenu sur un échantillon monocristallin de grenat d'yttrium ([3]). Dans cette substance ([7]) 60 % des ions Fe^{++} ont un environnement tétraédrique, le tétraèdre étant pour chaque site étiré le long de l'un des axes cristallins [100], [010], [001]. Un champ magnétique appliqué le long de l'axe [100] oriente les aimantations des sous-réseaux et donc le champ interne le long de cette direction. Pour deux sites tétraédriques sur 3, $\theta = 90^\circ$ et pour le troisième $\theta = 0$. L'expérience ([3]) montre que $\delta(0^\circ) = -2\,\delta(90^\circ) = -18$ Mc/s < 0.

A partir des paramètres cristallins, on peut calculer la valeur principale eq_e du gradient créé par les quatre ions O^{--} premiers voisins, et les ions métalliques seconds voisins (cette seconde contribution est peu importante). On trouve que $q_e < 0$ donc $Q > 0$; plus précisément $Q(1-\gamma) = +2,4$ barns Cette valeur n'est pas en contradiction avec la valeur tirée de l'expérience sur Fe_2O_3.

Sels ferreux. — Dans FeF_2, antiferromagnétique au-dessous de 79° K, l'environnement de chaque ion Fe^{++} est orthorhombique. Ses six premiers voisins sont quatre ions F^- formant un rectangle dont il est le centre et deux autres ions F^- symétriques par rapport au plan du rectangle et à l'ion Fe^{++}. Nous prenons l'axe Oz perpendiculaire au plan du rectangle. L'axe Oy, parallèle au grand côté du rectangle, est l'axe c du cristal le long duquel s'orientent les spins électroniques au-dessous de 79° K. L'analyse du spectre ([2]) obtenu à 45° K montre que $\delta < 0$ et donc $QV_{yy} < 0$. Comme $Q > 0$, on en déduit $V_{yy} < 0$. Numériquement $|e\,QV_{yy}/h| = 62,4$ Mc/s et $\eta^2 = (V_{zz} - V_{xx})^2/V_{yy}^2 = 25$ d'où l'on tire, soit $V_{zz} = 2\,V_{yy}$ soit $V_{zz} = -3\,V_{yy}$. Le choix se fait comme suit. La structure électronique $3d^6\,{}^5D$ de l'ion libre Fe^{++} correspond à une dégénérescence orbitale d'ordre 5. Si l'environnement de Fe^{++} dans FeF_2 était cubique, l'état D serait décomposé en un triplet inférieur sous-tendu par trois fonctions d'onde se transformant par rotation comme $x^2 - y^2$, zx, zy et un doublet supérieur sous-tendu par xy et $r^2 - 3z^2$. L'octaèdre des six fluors n'étant pas régulier, cette dégénérescence est levée, mais deux fonctions

propres seulement sont modifiées $|x^2 - y^2\rangle$ et $|r^2 - 3z^2\rangle$ qui deviennent

$$\psi_g = \alpha|x^2 - y^2\rangle + \beta|r^2 - 3z^2\rangle, \qquad \psi_e = -\beta|x^2 - y^2\rangle + \alpha|r^2 - 3z^2\rangle,$$

avec

$$\alpha^2 + \beta^2 = 1; \qquad \alpha^2 > \beta^2; \qquad E_g < E_e.$$

Seules ces deux fonctions donnent un gradient non axial en accord avec $|\eta| = 5$. L'état fondamental est donc nécessairement ψ_g. Dans cet état $V_{zz} = -e(\psi_g|(3z^2 - r^2)/r^5|\psi_g) > 0$. Comme $V_{yy} < 0$ on doit donc choisir la solution $V_{zz} = -3V_{yy}$; $V_{xx} = 2V_{yy}$. Le rapport α/β est déterminé par la condition

$$\frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} = -\frac{1}{3} = -\frac{2\alpha\beta\sqrt{3}}{\alpha^2 - \beta^2}; \qquad \text{d'où } \frac{\alpha}{\beta} = 10,5.$$

De la formule $V_{zz} = e(\alpha^2 - \beta^2)(r^{-3})_{3d}(4/7)$, on déduit alors, en prenant $(r^{-3})_{3d} = 5,1$ unités atomiques (tiré des fonctions d'onde de Watson) : $Q = +0,090$ barn.

Dans ce calcul du gradient il est légitime de négliger l'effet direct des charges extérieures à l'ion, par rapport à celui des électrons $3d$. Il subsiste une incertitude due à la polarisation de la couche demi-fermée $3d^5$ par le sixième électron $3d$, effet qui, contrairement à la polarisation par une charge externe peut, soit augmenter, soit diminuer le gradient. A titre d'exemple, dans Cu^{++}, $3d^9\,^2D$, cet effet, d'après Sternheimer diminue le gradient de 25 %.

Le couplage spin-orbite a été négligé dans ce calcul pour la raison suivante. Il résulte de l'expérience (²) que, dans FeF_2, contrairement à ce qu'on observe sur d'autres sels ferreux, le gradient de champ électrique ne varie pratiquement pas entre 45 et 299° K démontrant que le premier état excité est très loin du fondamental et que le mélange d'états par le couplage spin-orbite est probablement négligeable, résultat en accord avec les mesures de susceptibilité (⁸) qui montrent que le facteur électronique g dans FeF_2 est très voisin de 2.

En conclusion, $Q(^{57}Fe^*)$ est positif et de l'ordre de $+0,1 \pm 0,025$ barn.

(*) Séance du 10 avril 1961.

(1) O. C. KISTNER et A. W. SUNYAR, *Phys. Rev. Letters*, 4, 1960, p. 412.
(2) G. K. WERTHEIM, *Phys. Rev.*, 121, 1961, p. 63.
(3) G. K. WERTHEIM, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 5, nº 6, 1960, p. 429 et Communication privée.
(4) S. DE BENEDETTI, G. LANG et R. INGALLS, *Phys. Rev. Letters*, 6, 1961, p. 60.
(5) R. BERSOHN, *Phys. Rev. Letters*, 4, 1960, p. 609.
(6) T. RISTE et A. WANIC, *J. Phys. Chem. Solids*, 17, nos 3-4, p. 318.
(7) S. GELLER et M. A. GILLEO, *Phys. Chem. Solids*, 3, 1957, p. 30.
(8) T. MORIYA, K. MOTIZUKI, J. KANAMORI et T. NAGAMIYA, *J. Phys. Soc. Japan*, 11, 3, 1956, p. 211.
(9) G. K. WERTHEIM, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 6, 1961, p. 8.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Étude de l'effet isotopique au cours de l'électromigration du lithium dans la silice vitreuse.* Note (*) de M. **Jules Pauly**, présentée par M. Louis Leprince-Ringuet.

Le facteur de séparation isotopique déterminé entre 350 et 810° au cours de l'électromigration des ions Li^+ dans une paroi de silice vitreuse est voisin de la valeur théorique égale au rapport des racines carrées des masses de ^6Li et ^7Li.

L'effet isotopique produit au cours de la migration des ions sous l'effet d'un champ électrique a déjà été étudié dans de nombreux milieux liquides ou solides. Les facteurs de séparation mesurés sont souvent assez élevés, et le problème a été appliqué à une assez grande échelle à la production d'isotopes séparés.

D'un point de vue théorique le facteur de séparation a été relié aux mobilités v_1 et v_2 et aux masses m_1 et m_2 de deux ions de même nature par la loi [1], [2] :

$$\varepsilon = \frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}}, \qquad (1)$$

mais les valeurs mesurées expérimentalement dans différents liquides sont bien plus faibles que celles données par la relation précédente. Cet effet a été attribué à la solvatation des ions qui produit une augmentation des masses m_1 et m_2, leur différence restant la même. C'est seulement en étudiant l'électromigration dans un solide monocristallin que Chemla et Süe [3] ont pu observer un facteur de séparation voisin de celui prévu par la théorie.

Nous nous sommes proposé de vérifier la loi (1) dans un milieu où la solvatation ne semble pouvoir intervenir, le verre de silice rendu conducteur par élévation de la température et de montrer ainsi qu'il est possible d'avoir un facteur de séparation élevé dans une substance commune et facile à travailler.

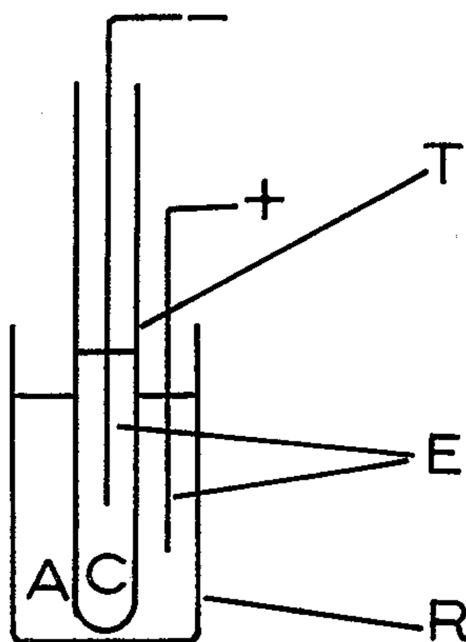
Les expériences ont été réalisées dans l'appareil représenté sur la figure 1 : un tube T fermé à l'une de ses extrémités est préparé à partir du verre de silice étudié [4], il est rempli d'un mélange de sels de potassium et de sodium et plongé dans un récipient R contenant un sel de lithium. Deux électrodes E en platine sont introduites dans les compartiments C et A séparés par la paroi de T. L'ensemble est chauffé dans un four électrique et après fusion des sels et établissement de la température désirée la tension électrique est appliquée de façon à produire la migration des ions Li^+. Après le passage d'une quantité de courant convenable, les quelques milligrammes de lithium ayant pénétré dans le tube central sont séparés et leur composition isotopique représentée par le rapport $R = {}^7Li/{}^6Li$ est déterminée au spectromètre de masse.

Les essais effectués à différentes températures ont été résumés dans le tableau I. Les premières colonnes donnent des indications sur les conditions expérimentales : tension appliquée, intensité et durée de passage du courant. Elles démontrent la décroissance rapide de la résistance électrique de la silice à mesure que la température augmente. Les résultats des mesures de la composition isotopique sont représentés ensuite. Les valeurs du facteur de séparation sont déduites et portées dans la dernière colonne : elles ne varient pas sensiblement en fonction de la température et sont voisines de celle tirée de la loi (1) : $\varepsilon = 0{,}925$.

TABLEAU I.

Expérience.	Température (°C).	Tension (V).	Intensité (mA).	Durée de l'expérience.	Sel utilisé.	Rapport $^7Li/^6Li$. Sel initial R_0.	Rapport $^7Li/^6Li$. Après migration R.	Facteur de séparation $\varepsilon = \frac{R}{R_0}$.
I.......	350	2500	0,03	3 jours	NO^3Li	12,1	11,1	0,92
II......	510	35	0,07	2 »	NO^3Li	12,1	11,05	0,915
III......	770	30	2,5	5 h	BrLi	14,4	13,3	0,925
IV......	810	5	2,2	5 h	BrLi	14,4	13,2	0,915

Des expériences complémentaires ont montré qu'en étirant le verre de silice et en l'amincissant jusqu'à 0,2 mm, la tension électrique peut être diminuée, sans que le facteur de séparation soit modifié. D'autre part, un essai de longue durée, deux mois à 410°, a permis de constater que la silice n'est pas détruite au cours du passage du courant et que l'effet isotopique ne varie pas en fonction du temps.



Finalement un enrichissement en isotope lourd a été produit en appliquant le champ électrique dans le sens opposé à celui représenté sur la figure 1 et en faisant migrer vers le compartiment extérieur du lithium introduit dans le tube central à l'état de BrLi. L'attaque de la silice est évitée en maintenant un barbottage de brome dans le sel. Dans cette expérience un rapport $R = 14{,}4$ a été atteint en partant d'un rapport initial $R_0 = 13{,}1$.

En conclusion : au cours de l'électromigration du lithium dans une paroi de silice, le facteur de séparation isotopique est aussi élevé que celui obtenu dans un monocristal (³) et il est en bon accord avec la valeur déduite de la loi en $\sqrt{m}$.

(*) Séance du 10 avril 1961.

(¹) A. K. BREWER, S. L. MADORSKY et al., *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 38, 1947, p. 137.

(²) M. CHEMLA, *J. Chromatography*, 1, 1958, p. 2.

(³) M. CHEMLA et P. SÜE, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2397.

(⁴) Afin d'éviter des décharges électriques localisées il est important d'utiliser de la silice transparente très homogène.

(*Laboratoire de Physique nucléaire, Collège de France.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Influence du pH sur l'oxydation anodique de l'amalgame de plomb.* Note (*) de Mme MYLÈNE BRÉANT et M. JEAN-CLAUDE MERLIN, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs ont étudié le pouvoir réducteur de l'amalgame de plomb par polarographie en utilisant un amalgame dilué comme électrode à goutte. Ils ont mesuré le potentiel $E_{1/2}$ an. en fonction du pH, en utilisant des solutions tampon non complexantes. De pH 0 à pH 6,5, $E_{1/2}$ an. est constant et égal à —0,34₅±0,01 V/ECS. Il décroît comme — 0,05 pH jusqu'à pH 13,5, puis comme — 0,12 pH jusqu'à pH 14. Le système Pb (Hg)/Pb^{++} est rapide en milieu alcalin.

Dans le cadre d'une étude sur la prévision des propriétés réductrices des amalgames liquides à l'aide de leurs courbes intensité-potentiel d'oxydation, nous avons mis en évidence la variation du potentiel de demi-vague anodique ($E_{1/2}$ an.) de l'amalgame de plomb en fonction du pH de la solution en contact avec cet amalgame.

Nous avons tracé les courbes $i = f(E)$ au polarographe enregistreur « MECI » avec variation discontinue du potentiel (25 mV toutes les 2 mn).

Nous avons utilisé la cellule MECI du type H et un montage à deux électrodes : une électrode de référence (cathode) au calomel et au chlorure de potassium saturé (ECS) et une électrode indicatrice à gouttes d'amalgame de plomb qui joue le rôle d'anode; l'amalgame utilisé dont la concentration en plomb est environ 10^{-3} M est obtenu par électrolyse à courant constant d'une solution de nitrate de plomb pur du commerce dans l'acide perchlorique normal sur cathode de mercure. Les compartiments anodiques (solution étudiée) et cathodique (KCl saturé) de la cellule sont séparés par un joint d'agar-agar et un verre fritté.

Le point le plus important de cette étude est le choix des solutions tampon utilisées pour fixer le pH. La plupart des tampons usuels (acétique, phosphorique, etc.) complexent ou précipitent Pb^{2+}, ce qui ne permet pas d'étudier la seule influence des ions de l'eau (H^+ et OH^-).

Nous avons finalement retenu les solutions-tampon indiquées au tableau I. La force ionique est maintenue constante et égale à 1 par addition de perchlorate de sodium. Les courbes $i = f(E)$ obtenues sont bien définies en milieu acide ou très alcalin; de pH 6 à pH 13,5 elles sont souvent irrégulières et les potentiels de demi-vague ne sont reproductibles qu'à $\pm$ 10 mV près.

Les valeurs $E_{1/2}$ an. relevées sur ces courbes permettent de tracer la variation de $E_{1/2}$ an. en fonction du pH. La courbe obtenue comprend trois parties.

De pH 0 *à* pH 6,5 le potentiel de demi-vague est sensiblement constant et égal à $-0{,}34_5 \pm 0{,}01$ V. Dans ce domaine, le plomb est oxydé en ions Pb^{++} en solution et le potentiel de demi-vague est indépendant

du pH. $E_{1/2}$ an. est légèrement supérieur à $E_{1/2}$ cath. (— 0,38 ± 0,01 V), le système Pb (Hg)/Pb^{2+} est donc assez rapide.

La pente des transformées linéaires :

$$E = f\left(\log\frac{i_l - i}{i}\right) \qquad \text{(tableau I)}$$

est supérieure à la valeur théorique : 0,029 mV/un. log.

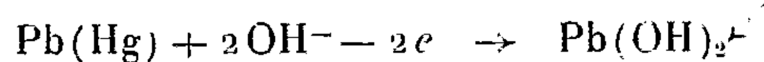
TABLEAU I.

Solution-tampon.	pH.	— $E_{1/2}$ an. (mV).	Pente de la transformée (mV/un. log).	Pente de la courbe $E_{1/2} = f$(pH) (mV/un. pH).
$HClO_4$ N	0	335-355	50	0
» 10^{-1} N	1	345	50	
» 10^{-2} N	2	345	50	
Hexaméthylène-tétramine	4	345	45	
	5	335	55	
	6	345	40	
Hydrazine	6,9	420	25	50 ± 10
	$7{,}8_5$	440-445	-	
	$8{,}9_5$	455-470	-	
NH_3/NH_4^+	8,3	435-440	-	
	9,3	470-485	-	
	10,3	525	-	
NaOH 5.10^{-2} N	12,7	630	-	
» 10^{-1} N	13	660	60	
NaOH 3.10^{-1} N	$13{,}4_5$	675-690	40	120 ± 10
» 5 10^{-1} N	13,7	700	30	
» N	14	745-755	30	

De pH 6,5 *à* pH 13,5 la courbe $E_{1/2} = f$ (pH) est une droite de pente :

$$-0{,}05 \pm 0{,}01 \text{ V/un. pH}.$$

L'amalgame s'oxyde suivant la réaction

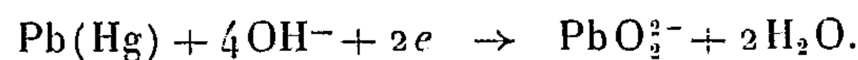


$$Pb(Hg) + 2OH^- - 2e \rightarrow Pb(OH)_2.$$

Le potentiel de demi-vague est alors fonction du pH et l'oxydation est d'autant plus facile que [OH^-] est plus forte.

D'après l'équation théorique des courbes intensité-potentiel, le potentiel doit varier comme — 0,058 pH ce que nous observons aux erreurs d'expérience près.

De pH 13,5 *à* pH 14 le potentiel de demi-vague décroît comme — 0,12 pH ce qui correspond à l'oxydation de l'amalgame selon la réaction



$$Pb(Hg) + 4OH^- + 2e \rightarrow PbO_2^{2-} + 2H_2O.$$

Dans ce domaine encore, $E_{1/2}$ an. dépend de [OH^-].

Les pentes des transformées linéaires sont égales à la valeur théorique 29 mV/un. log aux erreurs d'expérience près.

La valeur $E_{1/2}$ an. en milieu NaOH N est égale à la valeur $E_{1/2}$ cath. observée par Lingane (1) dans le même milieu.

Contrairement aux systèmes Bi (Hg)/Bi^{3+} (2) et même Cd (Hg)/Cd^{2+} (3), le système Pb (Hg)/Pb^{2+} est donc rapide en milieu alcalin.

L'abaissement du potentiel de demi-vague obtenu par augmentation du pH peut aussi être obtenu à pH constant en complexant ou en précipitant les ions Pb^{2+} ce que nous avons vérifié en ajoutant aux tampons étudiés différents anions : NO_3^-, SO_4^{-2}, Cl^-, Br^-, I^-, chloracétate, formiate, acétate, citrate, oxalate, PO_4^{3-}, CO_3^{2-} et S^{2-}.

(*) Séance du 27 mars 1961.

(1) J. J. LINGANE, *Chem. Rev.*, 29, 1941, p. 1.

(2) Mme M. BRÉANT et J. C. MERLIN, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 1482.

(3) Mme M. BRÉANT et J. C. MERLIN, *Electrochimica Acta* (sous presse).

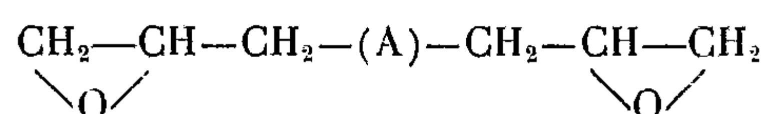
(*Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences, Lyon.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Obtention de dérivés aminés de la cellulose. Étude cinétique de l'action des bis-époxyamines.* Note de M. **Claude Bruneau**, présentée par M. Georges Champetier.

La fixation de la méthylbisépoxypropylamine sur l'alcalicellulose a été étudiée en fonction de la concentration des réactifs, de la température et de la durée de réaction.

L'action de monoépoxyamines telles que l'époxy-1.2 diéthylamino-3 propane sur l'alcalicellulose permet d'obtenir des dérivés susceptibles de fixer les colorants directs acides pour laine et d'être utilisés comme échangeurs anioniques de basicité moyenne [1], [2]. Nous avons pensé que l'utilisation de réactifs aminés possédant deux fonctions réactives époxydiques susceptibles de réagir sur les hydroxyles de la cellulose, conduirait à l'obtention de dérivés aminés réticulés présentant une résistance accrue à l'action hydrolysante des solutions aqueuses acides ou basiques et par suite une plus grande constance de leur capacité au cours des cycles d'échange [3].

L'utilisation de réactifs du type



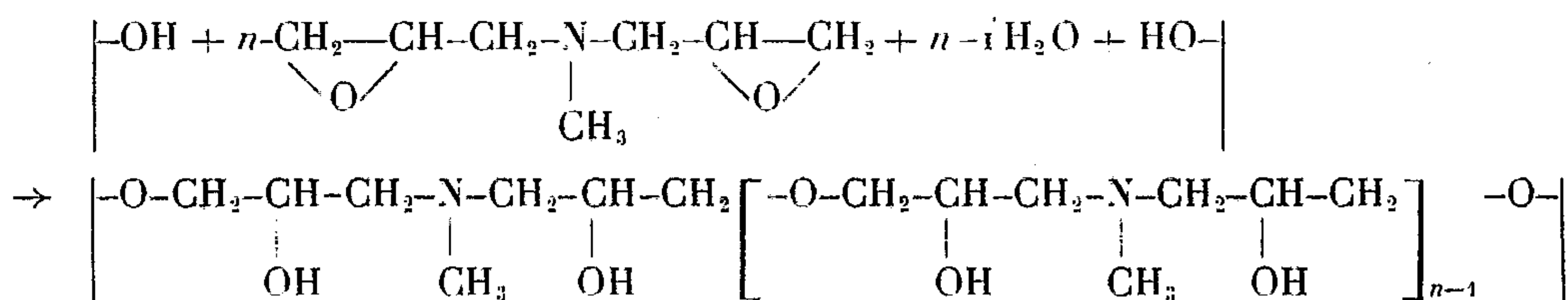
dans lequel (A) est un radical monoaminé primaire ou diaminé disecondaire symétrique, permettrait d'atteindre ce but.

Ces réactifs ont été préparés par action de l'amine en solution aqueuse sur l'épichlorhydrine du glycérol [4], [5] avec un rendement double de celui indiqué dans la littérature [6].

La méthylbisépoxypropylamine préparée avec un rendement de 60 % est liquide : n_D^{25} 1,4543; $\acute{E}_{0,03}$ 65°. La cellulose aminée a été préparée en faisant réagir la bisépoxyamine précédente sur l'alcalicellulose obtenue à partir de linters de coton et de soude à 20 % et pressée de façon que le poids de l'alcalicellulose soit légèrement inférieur à trois fois le poids de la cellulose initiale.

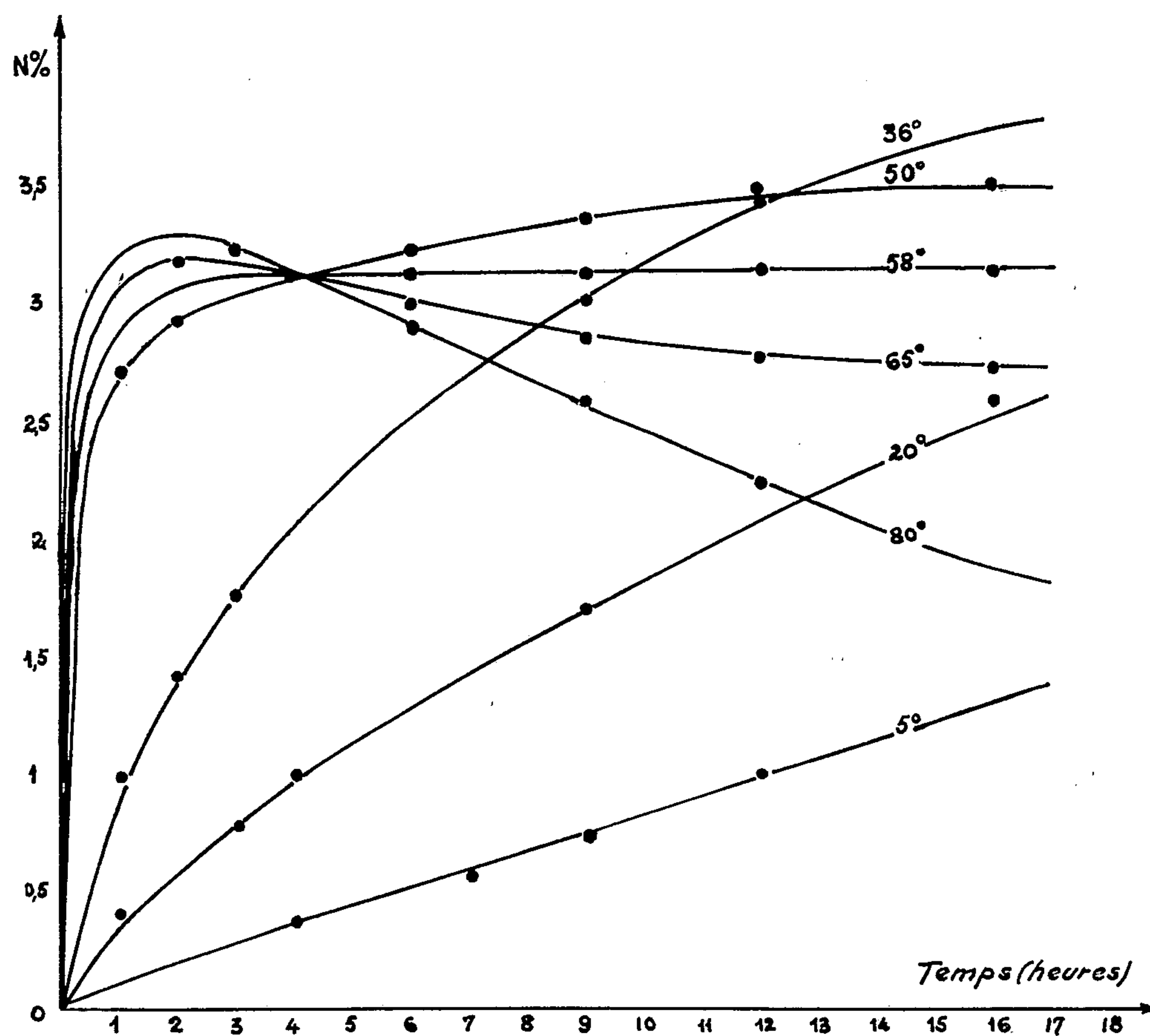
L'alcalicellulose déchiquetée est additionnée de bisépoxyamine en quantité connue, puis abandonnée dans une enceinte à température réglable (0 à 80°) pendant un temps variable suivant les expériences (1 à 16 h).

La bisépoxyamine réagit sur l'alcalicellulose dès 5°. L'un des schémas réactionnels possibles est le suivant :



bien que les hydroxyles de la chaîne latérale formée puissent réagir aussi avec la bisépoxyamine et que certaines chaînes latérales puissent présenter des fonctions α-glycol terminales libres. Le produit de la réaction est lavé abondamment à l'eau distillée jusqu'à pH neutre, puis pendant 16 h au soxhlet à l'alcool éthylique.

C'est un produit dont la couleur varie du blanc légèrement jaunâtre pour des échantillons obtenus à basse température pendant des durées de



Variation du taux d'azote
en fonction de la durée de réaction pour différentes températures.

réaction faibles, au roux plus ou moins foncé pour des échantillons préparés à des températures et pendant des durées de réaction plus élevées. Il gonfle en milieu aqueux mais conserve sa structure fibreuse.

La cinétique de la réaction (*fig.* 1) montre que le taux d'azote est une fonction croissante de la durée et de la température de réaction pour des teneurs en azote inférieures à 3,1 % environ, valeur atteinte quel que soit le temps de réaction à 58°. Au-delà de cette valeur le taux d'azote atteint un maximum qui est obtenu pour une durée de réaction d'autant plus longue que la température est plus basse. Ce maximum correspond a un

taux d'azote de l'ordre de 3,4 % entre 36 et 58° pour une durée de réaction comprise entre 9 et 10 h. Il est de l'ordre de 4,8 % entre 36 et 58° pour une durée de réaction de 12 h. Au-delà de 58°, le taux d'azote devient une fonction décroissante de la température et de la durée de réaction, passé un maximum qui est atteint pour des courtes durées de réaction, la valeur de ce maximum est d'autant plus élevée qu'on utilise de fortes concentrations initiales en réactif (3,8 % en 3 h à 80° avec 5 g de réactif; 6 % en 30 mn à 80° avec 10 g de réactif).

Des mesures pondérales effectuées sur les échantillons aminés et les résidus de lavage au Soxhlet mettent en évidence l'existence de deux réactions compétitives également favorisées par un accroissement de la température et de la durée de réaction : l'addition avec polymérisation éventuelle du réactif sur la chaîne cellulosique et la dégradation de la cellulose aminée, cette dernière réaction devenant prépondérante pour des températures et des durées de réaction élevées.

Les dérivés aminocellulosiques obtenus fixent facilement, à froid, des colorants acides directs pour laine tels que la tartrazine, le jaune naphtol OS, le rose bengale F, l'alizarine sulfonate de sodium, etc.

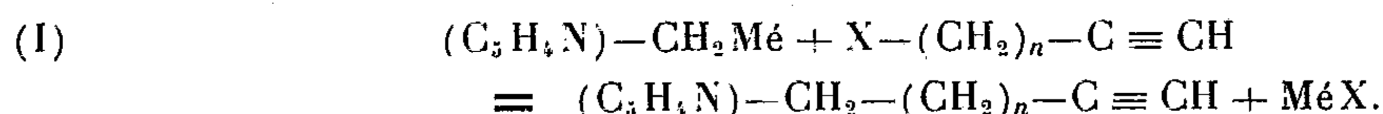
(1) G. Champetier, G. Montegudet et J. Petit, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1896.
(2) G. Champetier, E. Kelecsenyi-Dumesnil, G. Montegudet et J. Petit, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 269.
(3) G. L. Drake et J. D. Guthrie, U. S. P. n° 2.656.241, 1953.
(4) Farben Fabriken Bayer, A. G. Brit. Pat. 772.830, 1957.
(5) Ces préparations feront l'objet d'une publication ultérieure.
(6) K. Gerzon, J. E. Cochran Jr, L. A. White, R. Monaham, E. V. Krumkalns, R. E. Scroggs et J. Mills, *J. Med. Pharm. Chem.*, 1, n° 3, 1959, p. 223-243.

(Laboratoire de Chimie macromoléculaire,
École Supérieure de Physique et de Chimie industrielles
de la Ville de Paris,
10, rue Vauquelin, Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une nouvelle voie d'accès aux pyridylalcynes.* Note de MM. **Marcel Miocque** et **Jean-Albert Gautier**, présentée par M. Marcel Delépine.

Par une suite de réactions portant sur la chaîne latérale de bases pyridiques $(C_5H_4N)—(CH_2)_n—R$, ont été préparés des éthers-oxydes ($R = OC_2H_5$), des dérivés bromés ($R = Br$) et enfin des pyridylalcynes ($R = —C{\equiv}CH$), appartenant aux trois séries pyridiques isomères. Les bases acétyléniques ont été transformées en cétones et en bases de Mannich.

Nous avons récemment préparé deux séries de bases pyridiques acétyléniques par réaction entre acétyléniques halogénés et dérivés alcalins de la picoline [1] :

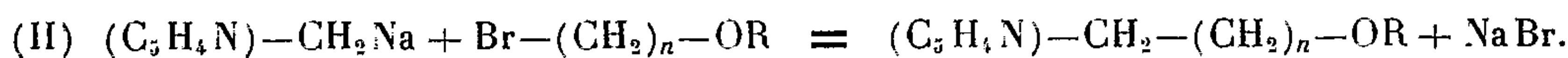


$$\text{(I)}\quad (C_5H_4N)-CH_2Mé + X-(CH_2)_n-C\equiv CH = (C_5H_4N)-CH_2-(CH_2)_n-C\equiv CH + MéX.$$

Ce mode de synthèse s'est révélé applicable aux seules séries 2- et 4-pyridiques, car le 3-picolylsodium, au lieu de réagir selon (I), est décomposé par l' « acidité » de la fonction acétylénique vrai [2] et ramené à l'état de picoline inactive.

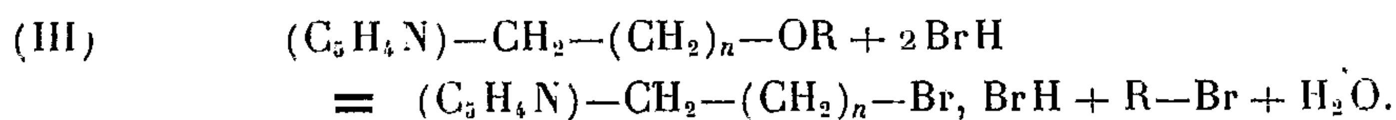
Voulant remédier à cette lacune, nous avons entrepris l'étude d'une autre voie d'accès. Celle-ci utilise des modalités de travail identiques : condensation de dérivés organométalliques avec des composés halogénés, mais la mise en œuvre en est faite dans un ordre différent.

Le premier stade consiste à préparer des éthers-oxydes pyridiques : la réaction utilise la condensation d'éthers-oxydes bromés avec le picolylsodium dans l'ammoniac liquide, et elle est applicable aux trois picolines isomères :



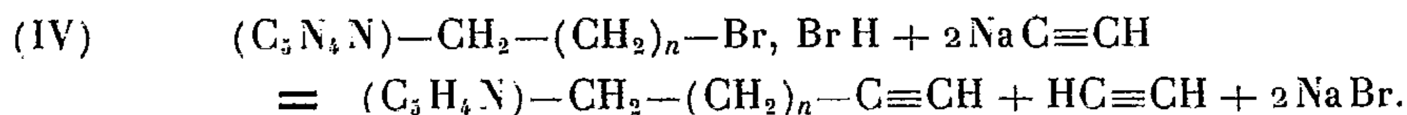
$$\text{(II)}\quad (C_5H_4N)-CH_2Na + Br-(CH_2)_n-OR = (C_5H_4N)-CH_2-(CH_2)_n-OR + NaBr.$$

Ces éthers-oxydes sont ensuite transformés en halogénoalcoylpyridines qui sont isolées sous forme de bromhydrates solides :



$$\text{(III)}\quad (C_5H_4N)-CH_2-(CH_2)_n-OR + 2\,BrH = (C_5H_4N)-CH_2-(CH_2)_n-Br,\ BrH + R-Br + H_2O.$$

Enfin, les bromhydrates réagissent avec un excès d'acétylure de sodium dans l'ammoniac liquide, pour conduire aux acétyléniques correspondants :



$$\text{(IV)}\quad (C_5N_4N)-CH_2-(CH_2)_n-Br,\ BrH + 2\,NaC\equiv CH = (C_5H_4N)-CH_2-(CH_2)_n-C\equiv CH + HC\equiv CH + 2\,NaBr.$$

Nous avons préparé [réaction (II)] les éthers-oxydes pyridiques suivants :

$(C_5H_4N\text{-}2)—(CH_2)_3—OC_2H_5$ (Rdt 35 %); $É_{14}$ 125-127°;

$(C_5H_4N\text{-}3)—(CH_2)_3—OC_2H_5$ (Rdt 30-35 %); $É_{15}$ 122-124°;

$(C_5H_4N\text{-}4)—(CH_2)_3—OC_2H_5$ (Rdt 50-60 %); $É_{15}$ 126-127°;
$(C_5H_4N\text{-}3)—(CH_2)_4—OC_2H_5$ (Rdt 40 %); $É_{16}$ 137-138°.

Leur identité a été contrôlée par l'analyse des bases et par celle de leurs picrates.

Le chauffage de ces composés en présence d'acide bromhydrique concentré, suivi d'évaporation du mélange réactionnel, livre un résidu solide mais hygroscopique, de purification délicate. Une fraction en a été, dans certains cas, recristallisée aux fins d'identification, tandis que les synthèses ultérieures étaient menées à partir des produits bruts :

$(C_5H_4N\text{-}2)—(CH_2)_3—Br$, BrH : composé très hygroscopique;
$(C_5H_4N\text{-}3)—(CH_2)_3—Br$, BrH : F env. 108°; picrate : F 136°;
$(C_5H_4N\text{-}4)—(CH_2)_3—Br$, BrH : F 124°; picrate : 64-65°;
$(C_5H_4N\text{-}3)—(CH_2)_4—Br$, BrH : F 110-111°; picrate : F 87°.

La réaction avec l'acétylure [schéma (IV)] conduit, avec des rendements convenables (50 à 60 %), aux pyridylalcynes vrais :

$(C_5H_4N\text{-}2)—(CH_2)_3—C{\equiv}CH$; $É_{16}$ 103-104°; picrate : F 106°;
$(C_5H_4N\text{-}3)—(CH_2)_3—C{\equiv}CH$; $É_{18}$ 124-125°; picrate : F 89-90°;
$(C_5H_4N\text{-}4)—(CH_2)_3—C{\equiv}CH$; $É_{16}$ 120-121°; picrate : F 91°;
$(C_5H_4N\text{-}3)—(CH_2)_4—C{\equiv}CH$; $É_{14}$ 131-132°; picrate : F 71-72°.

Ces composés présentent à l'examen spectrographique en infrarouge et à l'analyse chimique (basicité, H acétylénique, hydrogénation catalytique) les caractères observés antérieurement dans le cas des homologues déjà connus. Ils se prêtent, par ailleurs, aux transformations synthétiques de la fonction acétylénique vrai : hydratation mercurique en milieu acide ([1]) conduisant aux cétones (Rdt 50-60 %) :

$(C_5H_4N\text{-}2)—(CH_2)_3—CO—CH_3$; $É_{15}$ 141-142°;
$(C_5H_4N\text{-}3)—(CH_2)_3—CO—CH_3$; $É_{15}$ 153-154°;
$(C_5H_4N\text{-}4)—(CH_2)_3—CO—CH_3$; $É_{17}$ 154-155°;
$(C_5H_4N\text{-}3)—(CH_2)_4—CO—CH_3$; $É_{1,5}$ 136-137°;

ou encore aminométhylation par le trioxyméthylène et la diméthylamine ([1]) pour conduire aux diamines (Rdt 50-60 %) :

$(C_5H_4N\text{-}2)—(CH_2)_3—C{\equiv}C—CH_2—N{=}(CH_3)_2$; $É_{14}$ 159-160°;
$(C_5H_4N\text{-}3)—(CH_2)_3—C{\equiv}C—CH_2—N{=}(CH_3)_2$; $É_2$ 151-152°;
$(C_5H_4N\text{-}4)—(CH_2)_3—C{\equiv}C—CH_2—N{=}(CH_3)_2$; $É_{1,4}$ 142-143°;
$(C_5H_4N\text{-}3)—(CH_2)_4—C{\equiv}C—CH_2—N{=}(CH_3)_2$; $É_{0,8}$ 147-148°.

En résumé, l'application de cette nouvelle voie d'accès nous a permis d'obtenir quelques pyridylalcynes nouveaux, et particulièrement dans la série 3-pyridique. A cet égard, le procédé s'avère donc plus général que ne l'était la réaction (I). Pourtant, l'extension de ce travail nous amène à constater, dans le cas d'homologues supérieurs, le déroulement d'une réaction d'élimination de HBr, concurremment avec la réaction de substitution (IV) : il se forme alors un mélange d'éthylénique et d'acétylénique.

Nous étudions actuellement cette anomalie et ses incidences pratiques, tout en poursuivant la synthèse de dérivés plurifonctionnels à partir des pyridylalcynes.

(1) J.-A. Gautier, I. Marszak et M. Miocque, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 415.
(2) J.-A. Gautier et M. Miocque, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2785.

(Laboratoire de Chimie organique, Faculté de Pharmacie, Paris.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation du nitro-5 hydroxyméthyl-2 thiofène.* Note de Mme **Marcelle Berçot-Vatteroni**, MM. **Robert C. Moreau** et **Pierre Reynaud**, présentée par M. Georges Champetier.

Le nitro-5 chlorométhyl-2 thiofène a été préparé par nitration du chlorométhyl-2 thiofène; il conduit facilement au nitro-5 hydroxyméthyl-2 thiofène. La position 5 du groupement nitro a été démontrée par oxydation en acide et aldéhyde nitro-5 thénoïques-2, déjà décrits.

La nitration du chlorométhyl-2 thiofène, dérivé connu ([1]), par l'acide nitrique ($d = 1,52$) en solution dans l'anhydride acétique, entre 18 et 20°, conduit au nitro-5 chlorométhyl-2 thiofène avec un rendement de 65 %. Le produit obtenu est suffisamment stable pour être distillé, à condition de ne pas trop insister en fin de distillation. C'est un liquide jaune, qui brunit rapidement à l'air, mais qui se conserve bien en glacière; $É_{0,6}$ 121°; $n_D^{19°}$ 1,6175.

Analyse : $C_5H_4ClNO_2S$, calculé %, C 33,80; H 2,27; N 7,88; trouvé %, C 34,07; H 2,49; N 8,00.

Ce produit doit être manipulé avec précautions car il est vésicant.

Comme beaucoup de dérivés nitrés de la série thiofénique, il est particulièrement sensible aux agents alcalins, aussi l'essai de passage au nitro-5 hydroxyméthyl-2 thiofène par ébullition avec de l'acétate de sodium, suivie d'une hydrolyse par la soude, conduit-elle à des résines.

Le nitro-5 hydroxyméthyl-2 thiofène a été obtenu avec un rendement de 70 % en utilisant une technique classique ([2]) : action du formiate de sodium sur le nitro-5 chlorométhyl-2 thiofène, suivie d'une hydrolyse chlorhydrique. C'est un liquide; $É_{0,15}$ 117-137°; $n_D^{19°}$ 1,6235.

Analyse : $C_5H_5NO_3S$, calculé %, C 37,74; H 3,17; N 8,80; trouvé %, C 38,01; H 3,54; N 8,84.

Par ébullition avec de l'anhydride acétique, il fournit le nitro-5 acétoxyméthyl-2 thiofène, F 35°.

Par action de l'isocyanate d'α-naphtyle, il conduit à un α-naphtyluréthane, F 167°.

Analyse : $C_{16}H_{12}N_2O_3S$, calculé %, C 58,54; H 3,68; N 8,53; trouvé %, C 58,63; H 4,11; N 8,56.

L'oxydation du nitro-5 hydroxyméthyl-2 thiofène par l'anhydride chromique dans l'acide acétique conduit à l'acide nitro-5 thénoïque-2, dérivé déjà connu ([3]). L'acide obtenu par cette oxydation n'entraîne pas de dépression du point de fusion d'un échantillon d'acide nitro-5 thénoïque-2 obtenu par une autre méthode lorsqu'il y est mélangé.

L'action du N-bromosuccinimide en présence de carbonate de calcium sur le nitro-5 hydroxyméthyl-2 thiofène conduit au nitro-5 thénaldéhyde-2, dérivé également connu ([4]).

Ces deux réactions nous permettent d'assigner sans ambiguïté la position 5 au groupement nitro dans le nitro-5 hydroxyméthyl-2 thiofène, et, par suite, dans le dérivé nitrochlorométhylé qui a servi à le préparer.

Par ailleurs, la nitration de l'acétoxyméthyl-2 thiofène, dérivé déjà décrit [5], dissous dans de l'anhydride acétique, par l'acide nitrique ($d = 1,52$) à 10° conduit, avec un rendement de 65 %, à un liquide jaune, $\acute{E}_{0,3}$ 132°, qui cristallise par refroidissement en grandes aiguilles, F 35° dont le point de fusion, en mélange avec l'acétate précédemment décrit, n'est pas déprimé. Là encore, est donc obtenu le nitro-5 acétoxyméthyl-2 thiofène :

Analyse : $C_7H_7NO_4S$, calculé %, C 41,80; H 3,51; N 6,96; trouvé %, C 42,02; H 3,59; N 7,01.

Cet acétate peut être désacétylé, par ébullition avec de l'acide sulfurique à 20 %, en nitro-5 hydroxyméthyl-2 thiofène, avec un rendement de 70 %.

L'étude chromatographique des huiles obtenues, d'une part dans la nitration du chlorométhyl-2 thiofène, d'autre part dans celle de l'acétoxyméthyl-2 thiofène, ne nous a pas permis de mettre en évidence la formation de dérivé nitré en position 3.

Dans les deux cas, la présence d'un substituant en 2 « orthopara directeur » pouvait entraîner une nitration en 3 ou 5. La tendance de l'atome de soufre du noyau thiofénique à diriger une substitution en position α, couplée avec celle du premier substituant, oriente la nitration uniquement en position 5.

Pour parfaire la démonstration, nous avons tenté le passage du nitro-5 thénoate d'éthyle au nitro-5 hydroxyméthyl-2 thiofène par réduction sélective du groupement ester. Nous avons eu recours pour cela aux réactifs qui permettent d'obtenir l'alcool *p*-nitrobenzylique à partir du *p*-nitrobenzoate d'éthyle :

hydrure double de lithium et d'aluminium en solution éthérée à froid, afin de ne pas réduire le groupement nitro, selon Felkin [6];

borohydrure de lithium dans le tétrahydrofuranne, selon Paul et Joseph [7], qui donne, en série benzénique, un rendement de 86 %.

Avec le premier de ces réactifs, nous avons seulement récupéré 66 % de l'ester inattaqué; avec le second, la réaction nous a fourni une huile très rouge dans laquelle nous avons pu caractériser l'ester de départ et un peu d'alcool.

Par ailleurs, nous avons pu passer du dérivé chlorométhylé au dérivé aminé correspondant par condensation avec l'héxaméthylène tétramine, suivie d'une hydrolyse en milieu hydroalcoolique acide. L'amine, instable, n'a pu être isolée que sous forme de picrate F 204°.

Analyse : $C_{11}H_9N_5O_9S$, calculé %, C 34,10; H 2,34; N 18,08; trouvé %, C 34,01; H 2,73; N 17,46.

La nitration de l'acétoxyméthyl-2 thiofène ou du chlorométhyl-2 thiofène, suivie d'un traitement approprié, nous paraît être la meilleure voie d'accès au nitro-5 hydroxyméthyl-2 thiofène.

(1) *Organic Syntheses*, Collective Volume III, p. 197.

(2) H. R. Snyder, L. A. Carpino, J. F. Zack, Jr et J. F. Mills, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 2559.

(3) Rinkes, *Rec. Trav. chim.*, (4), 51, 1932, p. 1134.

(4) T. M. Patrick, Jr et Wm. S. Emerson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 1356.

(5) Wm. S. Emerson et T. M. Patrick, *J. org. Chem.*, 14, 1949, p. 790.

(6) H. Felkin, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 304.

(7) R. Paul et N. Joseph, *Bull. Soc. chim.*, 1952, p. 550.

(Faculté de Pharmacie de Paris,
Laboratoire de Pharmacie chimique.)

GÉOLOGIE. — *Étude stratigraphique de la région de Roche-sur-Vannon (Haute-Saône).* Note (*) de Mme **Louise Beauvais**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'étude des Ammonites, des Madréporaires et des Foraminifères de la formation oolithique à Madrépores de Roche-sur-Vannon (Haute-Saône) permet de confirmer l'âge argovien des niveaux primitivement attribués au Rauracien.

La région de Roche-sur-Vannon a été étudiée par P. Poisot vers 1900. Ce géologue a recueilli une belle collection de fossiles que Mme Veuve Poisot a offert au Laboratoire de Géologie de la Faculté de Besançon. En 1944, L. Glangeaud ([1]) a publié les observations faites par P. Poisot dans la région de Roche-sur-Vannon et a donné un âge argovien aux formations oolithiques attribuées auparavant au Rauracien.

Une petite carrière située sur le chemin d'Argillière à Fouvent-le-Bas et une autre exploitation, au lieu dit « la Creuse », permettent d'observer un calcaire oolithique très compact, très dur, roux, à taches noires, se débitant en dalles de 10 à 50 cm d'épaisseur, appartenant probablement au Bathonien. Ni l'Oxfordien, ni l'Argovien inférieur ne sont visibles entre Fouvent-le-Bas et Saint-Andoche, par contre, plusieurs petites carrières entre Saint-Andoche, Trécourt et Roche-et-Raucourt donnent la possibilité d'étudier l'Argovien supérieur. Il se présente, dans cette région, sous un faciès assez variable : calcaire lithographique gris clair, passant latéralement à un calcaire oolithique ou bien calcaire oolithique en plaquettes passant à des bancs de calcaire pisolithique ou sublithographique. Mais, c'est dans l'ancienne carrière de la source de Sacrée-Fontaine, située entre les villages de Roche-et-Raucourt (anciennement Roche-sur-Vannon) et Trécourt, que nous avons pu relever une coupe détaillée de l'Argovien supérieur. Nous avons observé, de bas en haut :

1. Calcaire finement oolithique, tendre, blanc, légèrement sableux, se débitant en minces plaquettes de 1 à 5 cm d'épaisseur (épr. 1 m).
2. Calcaire oolithique plus grossier, disposé en bancs noduleux de 50 cm d'épaisseur (épr. 1,80 à 2 m). Ces deux niveaux contiennent des Dicéras, des Nérinées, des Lamellibranches (*Placunopsis blauenensis* de Lor.) et des Polypiers (*Dendrohelia coalescens* Gold, *Montlivaltia cartieri* Koby, *Stylina limbata* Gold, *Thecocyathus* sp.).
3. Calcaire blanc ou crème, marneux, très tendre, contenant de rares oolithes, des débris de coquilles et, par places, de petits galets roulés et de gros pisolithes atteignant jusqu'à 1 cm de diamètre. Ce calcaire renferme *Gregoryceras transversarium* Quenst. et *Perisphinctes* cf. *birmensdorfensis* Moesch (épr. 1 à 1,50 m).

4. Calcaire oolithique blanc à fines oolithes et rares pisolithes, se débitant soit en bancs de 50 cm de puissance, soit en plaquettes et contenant *Nerinea contorta* Buv., *Nerinella* cf. *cœcilia* d'Orb., des débris de *Corbis* cf. *buvignieri* Desh., des Madréporaires (*Dendrohelia* sp., *Thamnasteria gracilis* Gold., *Latomeandra crassa* Koby, *Montlivaltia tubicina* Koby, *Epismilia delemontana* Koby, *Comoseris meandrinoïdes* Koby, *Dimorpharea kœchlini* M. Edw. et H. qui se rencontrent surtout dans l'Argovien terminal (épr. 3 m).
5. Calcaire crayeux (épr. 1 m).
6. Calcaire sublithographique gris beige à *Astarte submultistriata* d'Orb., *Astarte supracorallina* d'Orb., *Trigonia geographica* Agas., *Trigonia* cf. *royeri* de Lor., *Nucula* sp., *Pseudocyclammina jaccardi* Sch. et *Ammobaculites coprolithiformis* Sch., alternant avec de petits bancs de calcaire oolithique à grosses oolithes roses (épr. 5 m).
7. Ce niveau est surmonté par un calcaire gris beige, très marneux, alternant avec de petits lits de marnes calcaires à rares débris d'*Exogyra bruntrutana* Thurm., *Exogyra* cf. *dubiensis* CTJ., *Trigonia geographica* Agas., *Pecten* cf. *parendieri* Et., *Astarte supracorallina* d'Orb., *Terebratula subsella* Leym. (épr. 2 m).

Les niveaux 1 à 5 sont, d'après les Ammonites et les Polypiers, d'âge argovien supérieur; les niveaux 6 et 7, contenant des Astartes et des Pseudocyclammines, doivent être placés dans le Séquanien.

Conclusions. — Cette étude permet : 1° de confirmer et de préciser les vues de M. L. Glangeaud (non seulement les niveaux attribués autrefois au Rauracien sont argoviens, mais ils sont directement surmontés par le Séquanien); 2° de constater qu'en France, comme en Suisse, le Rauracien doit être considéré comme un faciès de l'Argovien.

(*) Séance du 10 avril 1961.

(1) L. GLANGEAUD, *Bull. Soc. hist. nat. du Doubs*, n° 51, 1944, p. 39-58.

(*Laboratoire de Géologie de la Sorbonne.*)

GÉOLOGIE. — *Sur l'extension verticale de la série de Khinguil, Afghanistan.* Note de M. **Guy Mennessier**, transmise par M. Pierre Pruvost.

En 1911, H. H. Hayden [1] décrivait sommairement, à l'Est de la capitale afghane, l'importante série calcaire de Khinguil (Khingil), reposant en discordance sur la série métamorphique de Kaboul. Un examen très rapide lui permettait d'y reconnaître le Carbonifère supérieur, le Permien et le Trias inférieur.

Une étude géologique détaillée des montagnes autour de Kaboul, dont les calcaires de la série de Khinguil forment l'ossature, m'a permis, en dépit de la rareté des fossiles, de compléter les résultats de H. H. Hayden et d'y reconnaître en particulier la présence du Trias supérieur et du Crétacé supérieur.

L'épaisseur totale de la série approche 2 000 m. Celle-ci est essentiellement constituée de calcaires cristallins noirs, gris ou bleuâtres à la cassure. La microfaune est rare, généralement en très mauvais état. Les macrofossiles, mal conservés, ne sont guère fréquents que dans la partie inférieure ou tout au sommet. La série de Khinguil repose en complète discordance sur des séries métamorphiques très plissées. Elle supporte en concordance la série schisto-calcaire de Kotagaé [2] bourrée d'ophiolites, au sommet de laquelle j'ai découvert une faunule de Foraminifères datant l'Éocène moyen. Aucune discordance ne paraît discernable au sein des calcaires de Khinguil.

Aux affleurements, il est souvent facile de distinguer quatre niveaux, en tenant compte de la morphologie et des couleurs d'altération. A la base, se dressent des calcaires massifs, patinés en gris sombre ou en brunâtre, couronnés par un mince liséré de calcaires rubanés noirs et bruns, avec des intercalations schisteuses déterminant une petite vire herbeuse. Au-dessus, viennent des calcaires de nuance gris clair, surmontés par un ensemble de couleur brune. Ces quatre niveaux sont particulièrement nets le long de la chaîne qui barre l'horizon de Kaboul au Nord-Est.

Plus en détail, la série de Khinguil se présente, de bas en haut, de la manière suivante :

a. Calcaires du Tangui-Charou (du nom des gorges du Kaboul, à l'Est de la capitale) à patine gris sombre ou brunâtre. — Ces calcaires puissants d'environ 500 m débutent en général par des grès-quartzites peu épais, de teinte violacée ou verte, qui remplissent souvent des cavités karstiques dans les marbres sous-jacents. Par place, par remaniement de certains de leurs lits, ces grès passent à des brèches. En d'autres points, ils admettent des intercalations calcaires, marno-calcaires ou schisteuses. Au-dessus, viennent des calcaires durs, en couches nettes, noirs à la cassure, avec de nombreuses sections de Brachiopodes et de Gastéropodes. Plus

haut, il est souvent possible d'individualiser une barre de calcaire marbreux gris, supportant une masse de calcaires noirs, à chailles blanchâtres vers la base et assez nombreux fossiles vers le sommet (Polypiers et *Bellerophon* ?). Les Fusulinidés sont nombreux dans la partie inférieure des calcaires du Tangui-Charou. J'en ai observé même dans les grès-quartzites de base. Malheureusement, une recristallisation rend toute détermination précise impossible. A quelques dizaines de mètres au-dessus des grès, j'ai trouvé *Spirifer curzoni* Diener (dét. H. M. Muir-Wood) accompagné d'autres Brachiopodes peu déterminables ([3]). H. H. Hayden avait attribué la base de la série de Khinguil au Carbonifère supérieur et au Permien, par comparaison avec la série des calcaires à Fusulines ouralo-permiens affleurant bien plus à l'Ouest. La présence du Carbonifère supérieur reste probable, mais non démontrée.

b. Calcaires rubanés à Cératitoïdés. — Épais de 30 à 40 m, ils admettent vers leur base quelques couches de schistes beiges et sont couronnés par un banc épais de plusieurs mètres de calcaire vermiculé crème et noir. Des fossiles y sont fréquents dans plusieurs bancs, mais en mauvais état. H. H. Hayden cite *Meekoceras* sp., *Ophiceras* sp., *Pseudomonotis* sp.; j'y ai recueilli moi-même : *Danubites* ? et *Protophiceras* ? (dét. J. Sornay), ainsi que *Monotis* cf. *salinaria* Bronn. et *Chlamys* ? (dét. S. Freneix). A la suite de H. H. Hayden, on peut donc attribuer ce niveau au Trias inférieur.

c. Calcaires de Saparaé (de Koh-é-Saparaé, montagne située au Nord des gorges du Tangui-Charou) à patine gris clair. Ce sont des calcaires à grain fin, gris sombre sur une cassure fraîche, finement microlapiazés en surface. Leur puissance est de l'ordre de 500 m. Quelques intercalations de calcaires fins crème s'observent dans la partie supérieure. Quelques minces bancs de grès-quartzite s'y rencontrent occasionnellement. Les fossiles, très rares, consistent en des articles cylindriques de Crinoïdes fort mal conservés et des débris de petits Gastéropodes. Par leur position stratigraphique, les calcaires de Saparaé doivent être attribués au Trias.

d. Calcaires de Gasak (de Koh-é-Gasak, montagne située à l'Est de Kaboul) à patine brune. — Ils forment une masse épaisse d'environ 800 m, au sein de laquelle se reconnaissent quelques passées de calcaires marbreux gris et de rares et minces bancs de schistes beiges. Sur les flancs de Koh-é-Gazak, à 20 m sous le sommet, existe une intercalation gréseuse épaisse de 14 m. J'ai recueilli à leur base *Indopecten* sp. gr. de *clignetti* Krumb. (dét. S. Freneix), forme du Trias supérieur; à quelques dizaines de mètres plus haut des Cœlentérès du Sénonien (dét. J. Alloiteau); *Pseudomalthidia* cf. *ziczac* Deslong. (dét. L. R. Cox) dans les grès du sommet et enfin dans les derniers bancs calcaires un Echinide qui est, d'après H. Devriès, très probablement *Hemipneustes persicus* Cott. et Gauthier, forme du Sénonien de la Perse. Il est donc certain que la plus grande partie des calcaires de Gazak représente le Crétacé supérieur, tandis que leur base correspond au Trias supérieur. S'il n'est pas actuellement possible d'affirmer

la lacune des termes intermédiaires, il est certain que ceux-ci sont au moins très fortement réduits. On notera que les dépôts du même âge, situés à une centaine de kilomètres au Nord-Ouest, de l'autre côté de l'Hindou-Kouch, sont essentiellement continentaux (séries de Saïghan et du « red grit ») et intercalés entre les séries marines (séries triasique de Doab et crétacée supérieure des calcaires massifs).

En résumé, le Trias supérieur et le Crétacé supérieur ont pu être mis en évidence dans la série de Khinguil, tandis que le Jurassique et le Crétacé inférieur et moyen correspondent, soit à une lacune, soit tout au moins à une période de dépôts très peu épais, contemporains de la sédimentation continentale se déroulant dans le même laps de temps, de l'autre côté de l'Hindou-Kouch, dans un domaine différent. Si, comme l'observait H. H. Hayden, la série de Khinguil, du Carbonifère supérieur au Trias, a de grandes affinités avec les couches de la Salt Range, par contre, au Jurassique et au Crétacé, elle témoigne d'une individualité certaine par rapport à celles-ci.

(1) H. H. Hayden, *Mem. Geol. Surv. India*, 29, 1911, p. 1-97, 12 figures, 19 planches, 1 carte.

(2) Il en sera question dans une prochaine publication.

(3) G. Mennessier, *Lexique stratigraphique international*, 3, fasc. 9 *a*, 1961.

(*Université de Kaboul.*)

VOLCANOLOGIE. — *Sur les gaz occlus dans l'Aiguille de la Montagne-Pelée (Martinique) de* 1902. Note de MM. **Marcel Chaigneau** et **Maurice Debrune**, présentée par M. René Fabre.

Les auteurs confirment les résultats antérieurs sur les conditions optimales d'extraction des gaz des roches volcaniques. Les mélanges gazeux obtenus, par chauffage sous vide jusqu'à 1000°, renferment notamment de l'anhydride sulfureux (moyenne : 9,4 %) mais sont exempts d'oxygène et d'hydrogène sulfuré.

L'extraction et la composition des gaz occlus dans la lave du volcan Nyiragongo a fait l'objet d'une étude antérieure (1) au cours de laquelle l'importance de la granulation de l'échantillon a été mise en évidence. Dans cette Note nous avons rassemblé les résultats obtenus, selon la même technique expérimentale, à partir de roches volcaniques constituant l'Aiguille formée lors de l'éruption de la Montagne-Pelée (Martinique) qui eut lieu en 1902. Il importe de préciser que pendant les essais la température de 1000° était atteinte par élévation régulière en 3 h, et maintenue pendant 45 mn. De plus, les gaz extraits étaient déshydratés au fur et à mesure de leur dégagement par l'anhydride phosphorique avant d'être recueillis au moyen d'une trompe de Sprengel. Dans tous les cas, le dégazage s'est manifesté entre 260 et 290°. Il a présenté une intensité croissante avec l'élévation de température jusqu'à un maximum situé vers 600-650°, et a presqu'entièrement cessé au voisinage de 950°. De plus, il s'est déposé, sur la paroi froide du tube de quartz, des anneaux légers constitués de traces de sels ferriques et surtout de chlorure d'ammonium.

A. *Influence de la pulvérisation.* — Un fragment de roche, prélevé sur place par MM. Jolivet et Grunevald, de l'Institut de Physique du Globe, a été broyé et ensuite trié en utilisant une série de tamis ayant des ouvertures de mailles (en millimètres) de 5-2, 4-1,2-0,31-0,20 et 0,16. De la sorte, la numérotation romaine du tableau général ci-après correspond à :

I : fragments concassés de grosseur comprise entre 5 et 2,4 mm;

II : poudre grossière passant entre 1,2 et 0,31 mm;

III : poudre fine passant entre 0,20 et 0,16 mm;

IV : poudre très fine passant à 0,16 mm.

Enfin, l'expérience V a été conduite à partir d'un échantillon I entièrement pulvérisé pour passer sans résidu au tamis le plus fin utilisé de module international n° 23.

En considérant le volume gazeux par gramme de roche, on constate tout d'abord que la pulvérisation très fine (V) favorise, de façon notable, l'extraction des gaz, ainsi que nous l'avons constaté pour la lave du Nyiragongo. Par contre, l'accroissement très important pour l'échantillon IV et la diminution sensible pour II et III semblent en relation avec le caractère hétérogène de la dacite de l'Aiguille de 1902. En effet, le concassage et le

tamisage ont favorisé un classement par dureté des différents minéraux pour lesquels la quantité et la nature des gaz occlus doivent être variables selon leur composition.

Composition procentuelle des gaz anhydres.

N°	SO_2.	CO_2.	CO.	CH_4.	H_2.	N_2 (+ gaz rares).
I	5,3	74,5	18,2	0,5	0,3	1,2
II	11,4	65,8	19,6	0,9	0,1	2,2
III	9,3	63,5	24,0	0,9	0,4	1,9
IV	7,1	59,4	25,1	1,8	5,2	0,8
V	9,4	70,7	16,9	0,8	0,7	1,5
VI	11,4	68,2	17	0,6	0,8	2
VII	13,3	63,5	20,1	0,7	0,4	2
VIII	9,4	67,8	20,9	0,7	0,3	2,9

Volume (en millilitres) de gaz anhydres par gramme de roche.

N°	SO_2.	CO_2.	CO.	CH_4.	H_2.	N_2 (+ gaz rares).	Volume total.
I	0,071	1,012	0,247	0,006	0,003	0,016	1,359
II	0,113	0,654	0,195	0,008	0,001	0,021	0,994
III	0,085	0,588	0,221	0,007	0,003	0,022	0,926
IV	0,232	1,937	0,821	0,060	0,170	0,027	3,261
V	0,155	1,173	0,279	0,013	0,010	0,024	1,659
VI	0,128	0,770	0,192	0,006	0,009	0,022	1,130
VII	0,082	0,393	0,124	0,004	0,002	0,012	0,619
VIII	0,166	1,524	0,469	0,016	0,006	0,065	2,191

B. *Influence de la densité des minéraux.* — Cette dernière observation méritait une confirmation en procédant à un classement sommaire, compte tenu des mesures de densité effectuées par Lacroix ([2]). Cette opération a été effectuée à partir de 100 g de roche passée initialement au tamis n° 23 et séparée en trois parties à l'aide du bromoforme et d'un mélange de 2 vol de bromoforme pour 1 vol de bromure d'éthylène. Chacune des parties a été ensuite débarrassée des dernières traces de composés bromés par lavage à l'éther et séchage à l'étuve à 100-105°. Nous indiquons ci-dessous l'ordre de densité de ces trois fractions ainsi que leur pourcentage :

Fraction.	Densité.	%.	Expérience n°
1	$d > 2,89$	9,8	VI
2	$2,89 > d > 2,57$	23,0	VII
3	$d < 2,57$	67,2	VIII

L'examen des résultats obtenus pour ces dernières expériences révèle un volume gazeux maximal pour la fraction 3 qui est constituée par les composés les plus acides. D'autre part, la fraction 1 qui est riche en minéraux noirs (notamment : hypersthène) ainsi que la fraction 2 sont remarquables par leur haute teneur en SO_2 %. Enfin, on constate certaines similitudes entre les expériences II et VI, ce qui montre que le tamisage de cette roche

favoriserait la concentration des pyroxènes dans la fraction la moins friable, et que l'hypersthène retiendrait particulièrement l'anhydride sulfureux.

C. *Composition des gaz anhydres.* — 1° Les analyses ont montré l'absence totale d'oxygène, d'hydrogène sulfuré et d'acide chlorhydrique. Par contre, la présence du méthane et avant tout de l'anhydride sulfureux (9,4 %) est constante, ce qui est en contradiction avec les observations de Grossmann [3] et de Shepherd et Merwin [4] qui n'ont pas identifié ces deux composés dans les roches éruptives de la Montagne-Pelée. Enfin, un dosage de l'ensemble des gaz rares par rapport à l'azote, selon la méthode de Moureu et Lepape, a donné une valeur voisine de celle qui est admise pour l'air atmosphérique.

2° Dans les conditions où nous avons opéré, la comparaison entre I et V confirme que la pulvérisation très fine et complète de la roche est nécessaire pour obtenir le dégagement gazeux maximal. Cependant cette pulvérisation est susceptible d'entraîner une perte de gaz qui échappent alors aux investigations. Cette perte peut être évaluée en tenant compte des densités de la roche en gros fragments ($d = 2,53$) et finement pulvérisée ($d = 2,83$), soit 2,8 % des gaz recueillis à partir de l'échantillon V, si l'on considère que les bulles sont totalement gazeuses; donc, abstraction faite des bulles de retrait dont l'existence, tout aussi probable que dans d'autres minéraux [5], tendrait à abaisser la perte de gaz au-dessous de 2,8 %. D'ailleurs, la pulvérisation de 1,20 g de la roche étudiée dans une enceinte (200 ml) en relation avec un analyseur titrilog n'a pas permis de déceler la libération d'anhydride sulfureux (sensibilité : $0,02 . 10^{-6}$), d'où une perte très inférieure à l'évaluation précédente.

3° En considérant que l'emploi du vide et d'une température élevée à 1000° est nécessaire pour extraire les gaz de ces roches volcaniques, on peut supposer que ces gaz sont occlus dans les édifices moléculaires des minéraux qui se forment lors de la phase paroxysmale. Cette hypothèse nous engage à de nouvelles recherches qui sont en cours.

(1) M. CHAIGNEAU, R. FABRE et H. TAZIEFF, *Ann. Géophys.*, 16, 1960, p. 561-564.
(2) A. LACROIX, *La Montagne-Pelée et ses éruptions*, Masson, Paris, 1904.
(3) M. GROSSMANN, *Comptes rendus*, 148, 1909, p. 991.
(4) E. S. SHEPHERD et H. E. MERWIN, *J. Geology*, 35, 1927, p. 97-116.
(5) G. DEICHA, *Les lacunes des cristaux et leurs inclusions fluides*, Masson et Cie, Paris, 1955, 126 pages.

(*Laboratoire des Gaz du C. N. R. S., Faculté de Pharmacie, Paris.*)

SÉISMOLOGIE. — *Corrélations entre séismographes voisins.* Note (*) de MM. **Jean-Paul Carron**, **Philippe Nozières** et **Yves Rocard**, présentée par M. Francis Perrin.

En écartant de quelques centaines de mètres deux séismographes du type courte période, on trouve que l'agitation résiduelle de la terre cesse de montrer une corrélation importante en des points séparés de plus de 800 à 1000 m.

Dans le cas de séismographes suffisamment sensibles pour percevoir en permanence le mouvement du sol, nous avons pensé qu'une information globale sur la nature de ce mouvement serait fournie par la corrélation plus ou moins grande qui peut persister entre les signaux de deux séismographes qu'on éloigne de plus en plus.

Les résultats que nous allons donner se réfèrent à des séismographes de période propre 1 s, suivis d'amplificateurs électroniques donnant un gain total (rarement utilisé) de $2{,}4.10^6$. Les expériences ont été faites dans le bassin parisien à 90 km à l'Ouest de Paris, et par temps calme donnant un microséisme météorologique relativement faible. C'est cependant ce microséisme résiduel qui s'enregistrait sur les appareils, avec une période dominante de 2 s environ, et naturellement des composantes de fréquences plus élevées.

Le montage comporte un pont de résistances équilibrées, alimenté en croix par les séismographes et livre entre ses bornes la somme Σ et la différence Δ des signaux A_1 et A_2 reçus au cours du temps par les deux appareils écartés à une distance D.

Si l'on définit un coefficient de corrélation r par

$$r = \frac{A_1 A_2}{\frac{A_1^2 + A_2^2}{2}} = \frac{4 A_1 A_2}{2(A_1^2 + A_2^2)},$$

on voit immédiatement que

$$r = \frac{\Sigma^2 - \Delta^2}{\Sigma^2 + \Delta^2}.$$

On peut alors lire les amplitudes moyennes de Σ et Δ et évaluer r en moyenne en fonction de la distance D.

Nous résumons nos observations comme suit :

D = 0 m	$r = 1$
D = 400 m	$r = 0{,}92$
D = 600 m	$r = 0{,}87$
D = 800 m	$r = 0{,}64$
D = 1000 m	$r = 0{,}33$

La corrélation est donc longtemps assez bonne, puis tombe assez brusquement vers 1000 m de distance.

Mais le calcul d'un coefficient de corrélation n'est pas le seul résultat à tirer de ces expériences.

1° Quand les deux séismographes sont proches, Δ est nul. Quand on les écarte un peu (200 m) Δ, qui reste petit, consiste seulement en composantes hautes fréquences. Comme elles sont réduites par la bande passante de l'amplificateur elles restent faibles, et notre coefficient de corrélation r doit s'entendre pratiquement à 2 s de période.

2° Quand on s'écarte suffisamment pour retrouver des amplitudes importantes sur le signal Δ, soit vers 600-800 m, on constate qu'au cours du temps, quand une série de battements rendent Δ petits, précisément à ce moment Σ grandit et inversement. Ceci évoque une *propagation* de signaux plus ou moins déphasés par la distance D à parcourir entre les deux séismographes.

3° La portée des corrélations observées suggère une vitesse de propagation de l'ordre de 1000 m/s, nettement inférieure à la vitesse des ondes p dans le sol local (dans notre cas, 2-3 km/s dans la craie). Cette anomalie peut s'interpréter si l'on admet que les microséismes observés consistent en ondes de surface, résultant de l'agitation atmosphérique proche, ou éventuellement du tassement des couches géologiques superficielles (sur une épaisseur largement inférieure à la longueur d'onde).

Cette question paraissant importante pour la conception de réseaux de séismographes protégés de l'agitation locale, nous pensons étendre les expériences à des dispositifs comportant plus de deux séismographes.

(*) Séance du 20 mars 1961.

(*Laboratoires de Géologie et de Physique de l'École Normale Supérieure.*)

AÉRONOMIE. — *Sur la notation des perturbations ionosphériques à début brusque (P. I. D. B.) observées sur les enregistrements d'atmosphériques.* Note (*) de M. **Fernand Carbenay**, présentée par M. André Danjon.

Il est proposé de remplacer, dans les ursigrammes, la notation empirique de l'intensité du renforcement du niveau moyen des atmosphériques, enregistrés sur ondes kilométriques, soit par l'indication du niveau y_0 (immédiatement avant le début du phénomène) et du niveau maximal Y_M (atteint pendant la perturbation), soit par l'indication du renforcement relatif $[(Y_M/y_0) - 1]$.

Les perturbations ionosphériques à début brusque (P. I. D. B.), observées sur les enregistrements d'atmosphériques (ondes kilométriques), sont actuellement caractérisées, dans les ursigrammes (messages PERTU), par les heures T. U. de début, du maximum, par la durée et par l'intensité du renforcement estimée de 1 à 3 (1, faible; 2, moyen; 3, fort).

Tableau I.

P. I. D. B. observées sur les enregistrements du champ moyen des atmosphériques effectués (sur 27 kc/s) à Saclay (France) août 1958.

Jour.	Heure de début t_1.	Heure du maximum t_M.	Durée t_2-t_1 (mn).	y_0 (μV/m).	Y_M (μV/m).	Intensité proposée $\mathfrak{T}=\frac{Y_M}{y_0}-1$.	Intensité estimée $\mathfrak{N}$.
2........	1837	1848	–	78	113	0,45	2
3........	0830	0840	30	35	49	0,40	1
3........	0908	0913	–	42	55	0,31	1
7........	1457	1504	123	45	87	0,93	3
13........	1208	1214	–	22	42	0,91	2
13........	1533	1538	25	56	74	0,32	1
14........	0605	0615	35	27	42	0,56	1
14........	1240	1245	30	25	36	0,44	1
14........	1620	1628	50	31	35	0,13	1
15........	1319	1323	61	42	56	0,33	1
18........	1145	1154	40	21	31	0,48	1
19........	0915	0920	27	133	151	0,14	1
19........	1130	1145	50	168	220	0,31	2
20........	0807	0815	53	25	35	0,40	1
20........	0907	0940	83	31	74	1,38	2
23........	1018	1021	30	31	42	0,35	1
23........	1407	1420	53	60	76	0,26	1
23........	1650	1655	15	37	43	0,16	1
26........	0645	0650	45	21	25	0,19	1
28........	1156	1205	–	42	84	1	2
28........	1555	1602	125	56	75	0,34	1
30........	1610	1612	–	49	59	0,20	1
31........	1240	1245	40	73	102	0,40	1

TABLEAU II.

P. I. D. B. observées sur les enregistrements du champ moyen des atmosphériques effectués (sur 27 kc/s) à Port-aux-Français (Kerguelen), août 1958.

Jour.	Heure de début t_1.	Heure du maximum t_M.	Durée $t_2 - t_1$ (mn).	y_0 (μV/m).	Y_M (μV/m).	Intensité proposée $\mathcal{I} = \frac{Y_M}{y_0} - 1$.	Intensité estimée $\mathfrak{N}$.
1........	0718	0730	22	2,1	3	0,43	1
2........	0630	0637	30	4,0	5	0,25	1
2........	0744	0750	45	4,5	5,0	0,11	1
3........	0512	0520	28	3,6	5,0	0,39	1
3........	0620	0630	45	4,9	5,8	0,18	1
3........	0912	0920	92	7,3	8,4	0,15	1
4........	0628	0632	37	5,3	5,9	0,11	1
4........	0734	0750	66	5,9	8	0,35	1
7........	0649	0700	51	4,7	6,1	0,30	1
9........	0351	0358	39	4,8	5,8	0,21	1
9........	0630	0632	20	4,2	5,1	0,21	1
9........	0820	0825	40	5,1	5,8	0,14	1
12........	0427	0440	73	3,9	5,1	0,31	1
12........	0710	0725	30	3,9	4,9	0,28	1
16........	0440	0450	55	2,5	5,5	1,20	1
16........	0701	0705	29	4,2	5	0,19	1
18........	0811	0827	-	5,6	8,5	0,52	1
22........	0755	0805	45	2,9	3,8	0,31	1
23........	1020	1030	60	3,1	3,9	0,25	1
24........	0652	0657	30	3,4	4,3	0,26	1
25........	1000	1010	-	2,8	3,2	0,44	1

Nous proposons de substituer, à la notation empirique de l'intensité du renforcement, l'indication du niveau y_0 du diagramme au temps $t_0 = t_1 - \varepsilon$ (t_1 étant l'heure du début du phénomène) et l'indication du niveau maximal Y_M atteint pendant la durée de la perturbation (*fig.* 1).

L'indication des niveaux y_0 et Y_M pourrait être remplacée par l'indication d'un seul paramètre définissant l'intensité de la perturbation par le renforcement relatif moyen :

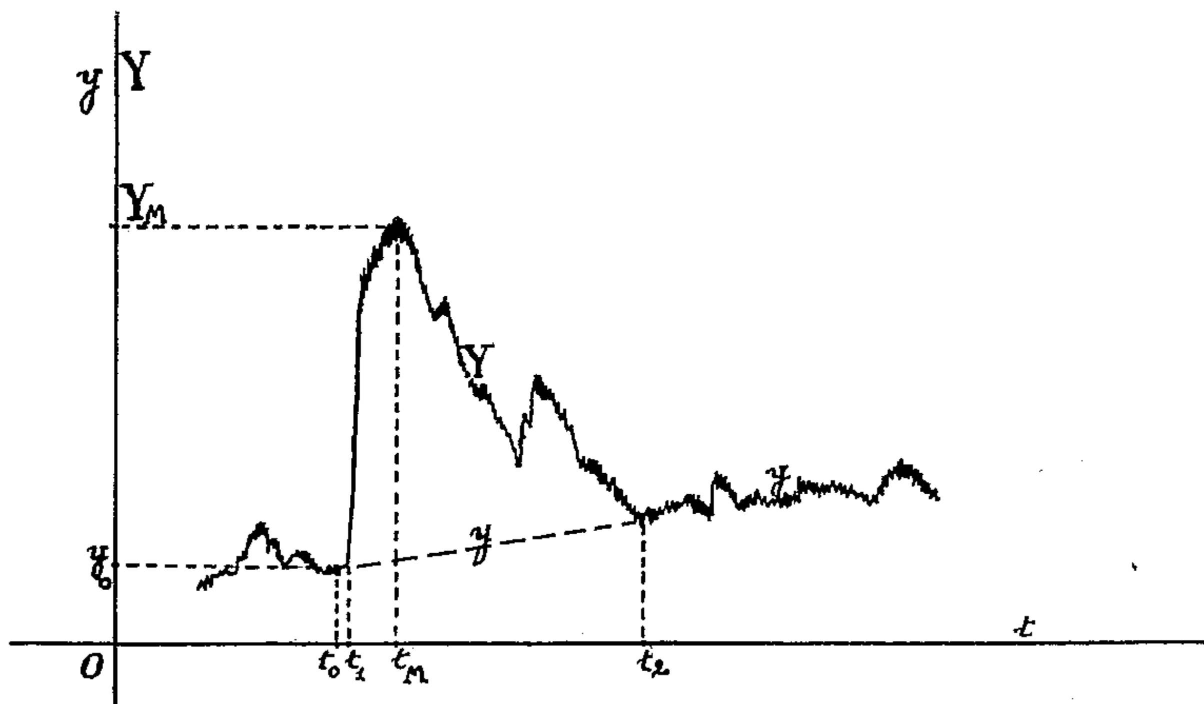
$$\frac{1}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^{t_2} \frac{Y - y}{y} \, dt,$$

Y, niveau du diagramme affecté par la perturbation; y, niveau en l'absence de perturbation.

y n'étant pas enregistrable dans l'intervalle $(t_2 - t_1)$, nous proposons, en observant que l'heure t_M du maximum Y_M est généralement assez rapprochée de l'heure du début, de définir l'intensité de la perturbation par un paramètre $\mathcal{I}$ égal au renforcement maximal rapporté au niveau y_0 correspondant au temps précédant immédiatement le début du phénomène :

$$\mathcal{I} = \frac{Y_M - y_0}{y_0}.$$

Les notations proposées (y_0 et Y_M) ou ($\mathcal{T}$) sont applicables aux enregistrements de la cadence de succession des atmosphériques, de l'intensité du champ moyen ([1]), de la valeur quadratique moyenne du bruit atmosphérique ([2]), pourvu que ces enregistrements soient convenablement étalonnés. Elles sont appliquées, à titre d'exemple, concurremment avec



la notation empirique ($\mathcal{N}$), aux P. I. D. B. observées sur les enregistrements du champ moyen des atmosphériques effectués dans les stations de Saclay (France) et Port-aux-Français (Kerguelen) pendant août 1958 (Année Géophysique Internationale).

Les nouvelles notations des renforcements enregistrés sur ondes kilométriques facilitent la recherche de corrélations avec des phénomènes connexes et apportent un complément d'informations aux observations faites, au moment des éruptions chromosphériques, sur ondes métriques et centimétriques.

(*) Séance du 5 avril 1961.

([1]) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1756 et 2495.

([2]) *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 67.

(*Centre National d'Études des Télécommunications.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Équation biocinétique et catabolisme auxinique.* Note de MM. **Paul-Émile Pilet** et **Élefterios Lampsidis**, présentée par M. Raoul Combes.

Dans une précédente Note [1], nous avions présenté, pour rendre compte de l'inhibition auxinique, une équation biocinétique inspirée des méthodes préconisées pour exprimer l'activité enzymatique [2], et dont la signification demeurait proche de celles de l'équation de Bonner et coll. [3].

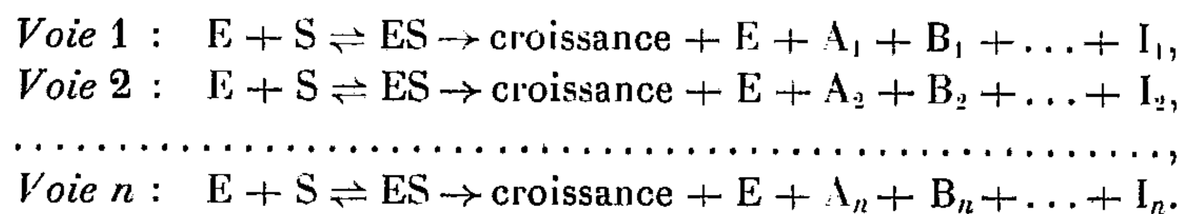
En posant : v_r, vitesse réelle de la croissance; v, vitesse maximale théorique; [S], concentration des auxines (substrat); K_s et K_I, constantes de Michaelis, nous avions trouvé l'équation suivante :

$$(1) \qquad v_r = \frac{K_I - K_s}{[S] + \frac{K_I . K_s}{[S]} + K_I + K_s}$$

en introduisant V, on a

$$(2) \qquad \frac{v_r}{V} = \frac{1}{\frac{K_s}{[S]} + 1} - \frac{1}{\frac{K_I}{[S]} + 1}.$$

Pour justifier cette équation, on avait admis que le substrat, par réactions cataboliques, donnait naissance à diverses substances [*voir* Pilet, [4]; p. 301 à 356] parmi lesquelles certaines pouvaient se comporter comme l'inhibiteur I. Certains auteurs [5] ont prouvé l'existence de plusieurs voies parallèles de dégradation du substrat auxinique; à chacune vont correspondre un certain nombre de composés actifs ou non (A, B, ...) et d'inhibiteurs (I, ...). En admettant que le composé auxinique (S) se comporte comme le *substrat* [6] et les protéines (E), véritables récepteurs comme une *enzyme* [7], on peut écrire :


Voie 1 : $E + S \rightleftharpoons ES \rightarrow \text{croissance} + E + A_1 + B_1 + \ldots + I_1$,
Voie 2 : $E + S \rightleftharpoons ES \rightarrow \text{croissance} + E + A_2 + B_2 + \ldots + I_2$,
. . . . ,
Voie n : $E + S \rightleftharpoons ES \rightarrow \text{croissance} + E + A_n + B_n + \ldots + I_n$.

La vitesse réelle de croissance (v_r) est la moyenne des vitesses partielles (chaque inhibiteur ayant sa propre constante K_I) et nous pouvons écrire

$$(3) \qquad \frac{v_r}{V} = \frac{1}{\frac{K_s}{[S]} + 1} - \frac{1}{n}\left[\frac{1}{\frac{K_{I_1}}{[S]} + 1} + \frac{1}{\frac{K_{I_2}}{[S]} + 1} + \ldots + \frac{1}{\frac{K_{I_n}}{[S]} + 1}\right].$$

Il est évident que plus K_I augmente, plus l'effet de l'inhibiteur est réduit et plus la fraction correspondante est proche de zéro. Si les $n - 1$

inhibiteurs postulés sont inactifs, notre équation devient

$$\frac{v_r}{V} = \frac{1}{\frac{K_s}{[S]} + 1} - \frac{1}{\frac{n.K_{I_n}}{[S]} + n}. \tag{4}$$

Cette nouvelle équation, plus générale que celle que nous avions précédemment proposée [équation (2)], montre que :

1° plus n est grand (donc plus nombreux sont les inhibiteurs endogènes), plus une concentration élevée d'auxines est capable de stimuler la croissance :

2° la croissance ne peut être jamais totalement inhibée.

Mais l'analyse biocinétique de la croissance, qui peut grandement faciliter l'expression du phénomène, n'est pas à l'abri de certaines critiques (8).

Tout d'abord, Bennet-Clark (9) montre que les équations de Bonner ne tiennent pas compte des processus de *diffusion* auxinique (10). De plus, et contrairement à Bonner et Foster (3), (6), il n'obtient pas les mêmes *courbes de croissance* pour des doses inhibitrices d'auxines.

D'autre part, Ricard et Julien (11) ont justement fait remarquer que la constante de dissociation du complexe auxine-substrat varie avec l'âge du matériel biologique employé; en outre, ces auteurs montrent que les équations biocinétiques de Bonner ne tiennent pas compte de l'existence, dans les tissus, d'auxines naturelles chimiquement différentes de l'auxine externe.

Nous pourrons faire encore les remarques suivantes :

1° en discutant les équations proposées, nous avons vu que la croissance n'était jamais totalement inhibée; or il est en effet possible, en tous cas pour des racines, d'obtenir avec un traitement auxinique approprié (12), une *inhibition* totale de leur allongement;

2° aucun compte n'est tenu, dans les équations biocinétiques, de la *concentration* des auxines déjà présentes dans les tissus traités; or l'état auxinique endogène (13) varie d'une façon caractéristique avec la nature et l'âge des tissus employés;

3° enfin, en adoptant ces équations, les processus de *pénétration* et de *transport* des auxines endogènes et exogènes ne sont pas pris en considération; ces phénomènes sont pourtant essentiels et permettent [*voir* Pilet (4), p. 269-276] de préciser l'*efficacité* d'un composé auxinique.

(1) P. E. Pilet et E. Lampsidis, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 309.

(2) L. Michaelis et M. L. Menten, *Biochem. Z.*, 49, 1913, p. 333.

(3) R. J. Foster, D. H. Mc Rae et J. Bonner, *Proc. nat. Acad. Sc.* (U. S. A.), 38, 1952, p. 104; J. Bonner et R. J. Foster, *J. exp. Bot.*, 6, 1955, p. 293.

(4) P. E. Pilet, *Les phytohormones de croissance*, Masson, Paris, 1961.

(5) P. M. Ray, *Ann. Rev. Plant Physiol.*, 9, 1958, p. 81; P. E. Pilet, *Rev. gén. Bot.*, 67, 1960, p. 298; *Physiol. Plant.*, 13, 1960, p. 766; P. E. Pilet et Lerch, *Mém. Soc. vaud. Sc. nat.*, 12, 1960, p. 213.

(6) J. Bonner et R. J. Foster, *Proc. of a Symp. on the chem. and mode of action of plant growth substances*; R. L. Wain and F. Wightman, Butterworths scient. publ., London, 1956, p. 295.
(7) C. Hansch, R. M. Muir et R. Metzenberg, *Plant Physiol.*, 26, 1951, p. 812; R. M. Muir et C. Hansch, *Plant Physiol.*, 28, 1953, p. 218.
(8) P. E. Pilet, *Bull. Soc. vaud. Sc. nat.*, 1961 (sous presse).
(9) T. A. Bennet-Clark, *Proc. of a Symp. on the chem. and mode of action of plant growth substances*; R. L. Wain and F. Wightman, Butterworths scient. publ., London, 1956, p. 310.
(10) S. Housley, J. A. Bentley et A. S. Bickle, *J. exp. Bot.*, 5, 1954, p. 373.
(11) J. Ricard et E. Julien, *C. R. Soc. Biol.*, 153, 1959, p. 1811.
(12) P. E. Pilet, *Experientia*, 7, 1951, p. 262; P. E. Pilet, M. Kobr et P. A. Siegenthaler, *Rev. gén. Bot.*, 67, 1960, p. 573.
(13) P. E. Pilet, *Bull. Soc. Bot. suisse*, 70, 1960, p. 268; *Bull. Soc. bot. suisse*, 71, 1961, p. 25.

(*Laboratoire de physiologie végétale de l'Université de Lausanne.*)

BIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur l'élévation des taux d'azote protéique et de potasse dans les tissus foliaires de la vigne consécutive à l'application de certains produits insecticides et notamment du dichloro-diphényl-trichloréthane ou DDT.* Note de MM. **Francis Chaboussou**, **Jacques Delmas** et Mme **Paulette Dureau**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Utilisé en pulvérisation sur Vigne, le DDT a entraîné une élévation d'azote protéique dans les feuilles, statistiquement significative, 21 jours après traitement. Cette modification biochimique, déjà enregistrée sur Poirier par un autre auteur, pose le problème de son éventuelle répercussion sur les populations d'Insectes et de Tétranyques, et notamment de *Panonychus ulmi*.

L'un de nous a déjà étudié (1) les répercussions de divers insecticides utilisés en traitement de la Vigne sur les niveaux de populations de *Panonychus ulmi* Koch. Ces mêmes essais avaient aussi pour but l'éventuelle mise en évidence de certaines modifications biochimiques, d'ordre élémentaire, pouvant être entraînées dans les tissus foliaires par l'action de ces mêmes produits. Ces derniers étaient les suivants :

— le 1-trichloro-2 *p*-chlorophényl-2 *p'*-chlorophényléthane ou DDT (100 g/hl);

— le diéthyl-4-nitrophénylthiophosphate ou parathion éthylé (20 g/hl);

— le phosphate de diméthyl-2-carbométhoxy-1-méthylvinyl ou phosdrine (40 g/hl);

— le 1-naphthyl-N-méthylcarbamate ou sevin (100 g/hl);

— un soufre micronisé contenant 80 % de soufre à l'état libre (500 g pour le 1er traitement, 300 g pour le 2e).

Précisons que DDT, parathion éthylé et phosdrine, se présentaient sous forme d'émulsion, tandis que sevin et soufre étaient utilisés en poudre mouillable. Les essais ont été conduits en carré latin comportant six répétitions, soit 36 parcelles (*voir* tableau I).

Deux traitements ont eu lieu : le 24 mai et le 6 juillet, comme dans le cas de la lutte contre la première et la deuxième génération de l'Eudémis (*Lobesia botrana* Schiff.). Il s'agissait de pulvérisations soigneusement conduites au moyen d'appareils à dos (type Pulvorex) donnant 6 à 7 kg de pression, et à raison de 750 l de bouillie à l'hectare.

Les feuilles soumises aux analyses ont été prélevées sur les rameaux fructifères, au niveau présentant pour chaque date le maximum de pullulation des Tétranyques. Le niveau I désignant la feuille proximale, les prélèvements ont été effectués au niveau II le 15 juin, et au niveau IV les 6 juillet et 5 septembre.

Outre les analyses minérales concernant : N, P, K, Ca, Mg ([2]), il a été également procédé au dosage de l'azote protéique suivant la technique classique de précipitations des protéides par l'acide trichloracétique et minéralisation de l'azote par la méthode de Kjeldahl. L'analyse de la potasse a été effectuée par photométrie de flamme. L'erreur globale de la méthode de dosage employée pouvant être estimée à $\pm$ 5 %, les chiffres obtenus le 15 juin, soit 21 jours après le premier traitement, pour l'azote protéique et la potasse sont donnés dans le tableau I.

TABLEAU I.

Schéma du carré latin et taux % en azote protéine et potasse des feuilles au 15 juin.

	T.	C.	A.	E.	B.	D.
N............	1,89	1,93	1,98	1,82	1,96	2,10
K............	0,61	0,76	1,63	1,32	1,29	1,17
	E.	B.	T.	D.	A.	C.
N............	1,82	1,93	1,82	2,01	2,52	1,93
K............	0,86	0,87	1,50	1,45	1,09	0,89
	D.	A.	E.	C.	T.	B.
N............	1,93	2,12	1,65	1,82	2,29	1,82
K............	0,99	0,84	1,25	1,36	1,24	1,23
	C.	T.	D.	B.	E.	A.
N............	1,68	1,90	1,90	1,93	2,18	2,04
K............	0,88	0,65	1,37	0,80	1,19	1,35
	B.	E.	C.	A.	D.	T.
N............	1,90	1,79	1,56	2,24	2,29	1,96
K............	0,69	0,65	1,21	1,30	1,39	1,15
	A.	D.	B.	T.	C.	E.
N............	1,76	1,96	1,62	1,70	2,38	1,90
K............	0,62	0,40	0,88	0,70	1,38	1,04

N, azote protéique; K, potasse; A, DDT; B, parathion éthylé; C, soufre mouillable; D, phosdrine; E, sevin; T, témoin.

Dans cinq parcelles sur six traitées au DDT et dans quatre parcelles sur six traitées à la phosdrine, le taux d'azote protéique est supérieur à celui de la moyenne des témoins. Or, l'étude statistique des résultats par la méthode de l'analyse de la variance et de la plus petite différence significative indique que l'élévation du taux d'azote protéique par le DDT est significative au seuil de 5 %. Par contre il n'en est pas de même pour la phosdrine. Pour le parathion, le sevin et le soufre mouillable, aucune différence dans les taux d'azote protéique par rapport à ceux des parcelles témoins n'a pu être mise en évidence 21 jours après le traitement.

En ce qui concerne le potassium, bien que les différences ne soient pas statistiquement significatives, comme pour l'azote protéique, on note

cependant les majorations les plus élevées avec le DDT, sevin et phosdrine venant en second lieu.

TABLEAU II.

Majoration globale en potasse du feuillage des parcelles traitées par rapport à celui des témoins.

Dates.	DDT.	Phosdrine.	Sevin.	Soufre mouillable.	Parathion.
Traitement 24 mai :					
15 juin....................	16 %	15 %	15 %	10 %	–
6 juillet (prélèv. avant trait.)...	24 »	13 »	13 »	9 »	5 %
5 septembre................	20 »	18 »	19 »	15 »	6 »

Les analyses du 5 septembre, effectuées 60 jours après le second traitement du 6 juillet n'ont pas donné, en ce qui concerne l'azote protéique, de différences significatives entre le taux du feuillage des parcelles traitées et ceux des parcelles témoins. Cependant, pour quatre parcelles sur six traitées avec le DDT, le taux d'azote protéique est supérieur à celui de la moyenne des témoins.

En ce qui concerne la potasse, et bien qu'également non statistiquement significatifs, les chiffres révèlent cependant une élévation globale des taux dans le feuillage des parcelles traitées et variant, selon les produits, de 6 à 20 % par rapport à la moyenne des témoins (tableau II).

Nos résultats confirment donc pour le DDT à l'égard de la Vigne ce que Kamal [3] a déjà mis en évidence sur Poirier concernant l'influence du DDT et du malathion : *soit l'augmentation significative des fractions azotées totale et protéinique dans les tissus foliaires.* Ces modifications paraissent devoir être considérées en partie comme la traduction biochimique des effets physiologiques entraînés chez diverses plantes par l'action des produits et notamment par le DDT [4], [5].

On est dès lors en droit de se demander dans quelle mesure ces phénomènes biochimiques d'ordre élémentaire sont susceptibles d'être en corrélation avec les augmentations statistiquement significatives des populations de *Panonychus ulmi* Koch enregistrées au cours de ces mêmes essais avec le DDT.

(1) F. CHABOUSSOU, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2313.
(2) Analyses réalisées par la Station d'Agronomie et d'Œnologie de Toulouse (I.N.R.A.).
(3) A. L. KAMAL, *Diss. Abst.*, 21, n° 3, 1960, p. 412.
(4) R. K. CHAPMAN et T. C. ALLEN, *J. Econ. Ent.*, 41, n° 4, 1948, p. 616-623.
(5) A. H. PROBST et R. T. EVERLY, *Agron. J.*, 49, n° 11, 1957, p. 577-581.

(*Station de Zoologie agricole du Sud-Ouest, I.N.R.A., Pont-de-la-Maye, Gironde* et *Station d'Agronomie de la Grande-Ferrade, I.N.R.A., Pont-de-la-Maye, Gironde.*)

PATHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Influence de la lumière sur l'expression de la résistance chez les cultures de tissus de Châtaignier.* Note de M. **Jean Grente**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Certains clones de Châtaignier sélectionnés par la Station d'Amélioration du Châtaignier et du Noyer de Brive sont résistants, dans les conditions normales de culture, à l'inoculation des racines par l'agent de la maladie de l'Encre : le *Phytophthora cinnamomi* Rands. Le clone le plus résistant est un hybride *C. crenata*×*C. sativa* portant l'indicatif M. 15. Le clone « Saint-Maixent » (*C. sativa*) est au contraire très sensible à la maladie.

Des cultures de tissu cambial ont été effectuées à partir de tiges de ces deux clones. Les milieux de culture employés sont les solutions de Knop ou de Heller, auxquelles on ajoute 2 à 5 % de glucose et des facteurs de croissance : acide naphtyl-acétique, 10^{-8}; pantothénate de calcium, 10^{-6}; chlorhydrate de cystéine, 10^{-5}; aneurine, 10^{-8}; méso-inositol, 10^{-5}. Les explantats se développent trop lentement dans les milieux liquides, aussi doit-on opérer en milieu gélosé. La température optimale est de 30°.

On a étudié la résistance à l'inoculation de colonies soumises pendant leur croissance aux conditions d'éclairement suivantes :

a. obscurité continue depuis le repiquage de l'explantat;

b. lumière continue obtenue au moyen de trois tubes luminescents placés à 50 cm des tubes de verre contenant les cultures;

c. obscurité pendant 20 à 30 jours, puis lumière continue pendant une durée égale.

Après 50 à 70 jours, les cultures ont été inoculées par dépôt sur la surface du cal, d'un petit fragment d'une colonie de *Phytophthora cinnamomi*, puis placées à l'étuve obscure à 24°, température optimale pour le parasite.

On assiste alors à des phénomènes qui dépendent des conditions d'éclairement ayant présidé à la formation des tissus inoculés.

Les cultures produites à l'obscurité sont envahies très rapidement, par le *Phytophthora*. Celui-ci se développe sur le cal ainsi qu'à la surface du milieu de culture. Les explantats se nécrosent rapidement surtout ceux du clone Saint-Maixent, mais la différence entre les deux clones est faible.

Les cultures obtenues à la lumière continue donnent lieu aux mêmes observations; toutefois le développement du champignon est plus lent et la nécrose des tissus moins rapide. La différence de comportement des deux clones est plus marquée.

Celles qui sont produites d'abord à l'obscurité puis à la lumière ont un comportement très différent.

Les cals de Saint-Maixent brunissent en une dizaine de jours puis se nécrosent rapidement, le parasite se développe sur l'explantat et à la

surface du milieu. Au contraire, les colonies de M. 15 se couvrent d'abord de minuscules points bruns puis leur surface devient rouge, le parasite se développe très faiblement. Au bout de 15 jours, la croissance des tissus qui semblait arrêtée, recommence pour donner un cal de couleur claire ayant l'apparence des tissus non inoculés. Quelques rares filaments mycéliens peuvent être remarqués à la surface de la colonie, mais il n'y a pas de développement du champignon sur la surface du milieu, par contre, un abondant mycélium se développe dans la profondeur du milieu.

Dans nos tentatives de repiquer les tissus formés après reprise de l'activité de la culture, le parasite a toujours pris le dessus et l'essai a échoué.

Ces expériences préliminaires nous montrent que la résistance du clone M. 15 éprouvée en pépinière, se manifeste dans les cultures de tissu cambial obtenues à l'obscurité puis placées à la lumière continue. Elle ne peut s'extérioriser dans celles qui sont produites à l'obscurité ou à la lumière continue depuis le repiquage jusqu'à l'inoculation. L'éclairement de la culture après inoculation est sans influence sur les résultats.

Ces faits ont été observés dans toutes les expériences que nous avons pu faire ainsi que dans des essais sur cals cambiaux obtenus dans des conditions non aseptiques. Ils doivent être mis en parallèle avec les résultats obtenus dans des expériences en pépinière qui nous ont montré que les plants de M. 15 ont résisté dans les conditions normales alors qu'ils se sont montrés sensibles après défeuillaison artificielle ou à l'obscurité.

On peut donc penser que l'extériorisation de la résistance est conditionnée par l'activité physiologique de la plante : photosynthèse ou processus demandant l'intervention de la lumière.

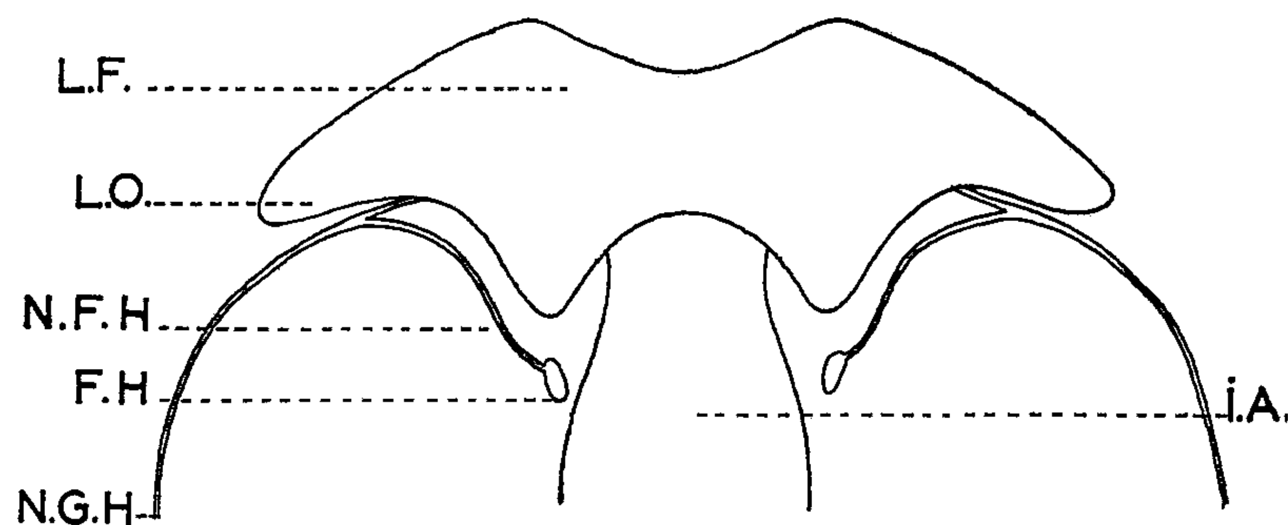
(*) Séance du 10 avril 1961.

(*Laboratoire de Pathologie végétale,*
Centre de Recherches agronomiques, Clermont-Ferrand.)

ZOOLOGIE. — *Sur une formation hypocérébrale chez les Diplopodes Iulides.* Note (*) de M. **François Sahli**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Nous signalons chez les Diplopodes Iulides une formation hypocérébrale, paire, de part et d'autre de l'intestin antérieur, en connexion avec le système endocrinien cellules neurosécrétrices-glande endocrine rétrocérébrale.

Le système endocrinien des Myriapodes Diplopodes est encore peu connu. Gabe ([1]) a signalé la présence d'une glande céphalique paire, hypocérébrale chez les Iulides (*Blaniulus guttulatus* Bosc., *Iulus albipes* Koch, *Iulus londinensis* Leach et *Iulus albolineatus* Leach ([2]). Outre cette formation que nous avons retrouvée chez d'autres Opisthospermophores (*Schizophyllum sabulosum* L., *Leptoiulus simplex glacialis* Verh., *Iulus scandinavius* Latz., *Cylindroiulus silvarum* Mein., *Cylindroiulus teutonicus* Poc. et *Typhloblaniulus troglobius gibbicollis* Brol.), nos recherches nous ont amené à mettre en évidence chez ces Iulides l'existence d'une autre paire d'organes hypocérébraux.



Tachypodoiulus albipes Koch. Emplacement et connexion de la formation hypocérébrale. Vue schématique dorsale et aborale. F. H., formation hypocérébrale; I. A., intestin antérieur; L. F., lobe frontal; L. O., lobe optique; N. F. H., faisceau nerveux se rendant à la formation hypocérébrale; N. G. E., faisceau nerveux se rendant à la glande endocrine rétrocérébrale.

Il s'agit de formations situées latéralement de part et d'autre de l'intestin antérieur et au dessous de la masse cérébrale; elles sont longées par des trachées qui les pénètrent et unies, d'une part aux fibres conjonctive périoesophagiennes et d'autre part à des fibres issues du névrilemme, délimitant ainsi une cavité supra-oesophagienne.

Le nerf émergeant à la face inférieure des lobes optiques presque au niveau de leur jonction avec les lobes frontaux, présente peu après sa sortie du cerveau un léger renflement (ganglionnaire?) d'où partent en direction aborale et ventrale un faisceau de fibres externe innervant la glande endocrine décrite par Gabe et un autre, plus court, interne, se rendant à l'organe hypocérébral. Cette disposition est la plus facilement observable chez *Cylindroiulus teutonicus*.

Chez *Tachypodiulus albipes*, les fibres afférentes pénètrent latéralement dans l'organe à sa face supérieure et l'entourent de leur mince membrane; il s'agit là de formations mesurant environ 50 μ dans le sens dorso-ventral, plus ou moins fusiformes en section frontale de 70 sur 20 μ.

Chaque organe est constitué d'un amas cellulaire, dépourvu de lumière. Les noyaux, de section arrondie ou ovale, mesurent environ 4 μ de diamètre (3), la chromatine y est clairsemée, le nucléole volumineux, adjacent à la face interne de la membrane nucléaire. On y trouve des gouttelettes et des flaques de sécrétion colorables par la fuchsine-paraldéhyde de Gabe, l'hématoxyline chromique de Gomori, la fuchsine d'Altmann. Nous pensons qu'il y a lieu d'attribuer une origine cérébrale à ce produit de sécrétion comme le montrent les images de cheminement le long des fibres nerveuses se rendant à l'organe. Ce produit présente cependant un aspect chromatique différent de celui figuré dans les cellules neurosécrétrices protocérébrales, les flaques se colorant d'une manière moins vive, plus diffuse et ceci aussi bien dans l'organe que dans les fibres afférentes; ceci est à l'opposé de celles se rendant à la glande endocrine de Gabe, dans lesquelles elles présentent leur affinité tinctoriale d'origine et se colorent avec plus de force. Cette différence, qu'on trouve à divers degrés, se manifeste aussi bien après une oxydation permanganique, qu'en l'absence de celle-ci. Dans d'autres cas, dans les mêmes conditions techniques, l'organe hypocérébral offre un aspect vacuolaire et paraît vidé du produit de sécrétion. Enfin il semble que les cellules de l'organe hypocérébral soient capables d'élaborer une substance propre comme le montrent certaines images du cytoplasme.

Il existe donc chez les Iulides examinés, en rapport avec les cellules neurosécrétrices cérébrales, un système — glande endocrine rétrocérébrale d'une part et — formation hypocérébrale ici décrite d'autre part, et une voie de cheminement collier périoesophagien — chaîne ventrale [Sahli (4)].

Il serait prématuré, dans l'état actuel de nos connaissances, de vouloir établir une homologie avec certaines formations connues chez d'autres Arthropodes.

(*) Séance du 10 avril 1961.

(1) *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 828.

(2) *Iulus albipes* Koch = *Tachypodoiulus albipes* Koch (1838), *Iulus londinensis* Leach = *Cylindroiulus londinensis* Leach (1814).

(3) A côté de ce type fondamental figurent quelques éléments nettement plus petits, de forme aplatie ou très irrégulière.

(4) *Comptes rendus*, 246 1958, p. 470.

(*Laboratoire de Biologie animale, Faculté des Sciences, Dijon.*)

PHYSIOLOGIE. — *Régulation de la glycémie au cours de la perfusion du foie de lapin isolé.* Note (*) de MM. **Jules Stahl**, **Marc Dorner** et **Louis Fincker**, présentée par M. Robert Courrier.

Nous avons pu montrer qu'au cours de la perfusion par la veine porte du foie isolé de lapin, la glycémie du sang perfusant se fixe à un plateau qui, dans certaines de nos expériences, a pu être maintenu au-delà de 10 h. L'adjonction au sang circulant d'une certaine quantité de glucose entraîne une flèche d'hyperglycémie suivie d'un retour rapide et persistant de la glycémie à son taux de départ. Inversement, une soustraction continue de glucose, réalisée par une perfusion musculaire branchée sur le circuit de perfusion hépatique, ne modifie pas sensiblement le plateau glycémique en raison d'une glycogénolyse compensatrice. Il apparaît ainsi que le foie de lapin isolé perfusé est capable d'une régulation autonome de la glycémie. Cette régulation semble être mise en jeu par le taux du sucre sanguin lui-même.

Le foie étudié *in situ* retient ou libère du glucose selon le niveau de la glycémie : quand celle-ci est élevée, le foie emmagasine du glucose sous forme de glycogène ([1]), ([2]), en même temps que la glycogénolyse est arrêtée ([3]). Selon Soskin ([4]), ([5]), la fonction glycogénique du foie atteindrait un équilibre pour une glycémie qui se situe aux environs de 150 mg %; ce même équilibre se retrouve chez des animaux dépancréatés maintenus sous perfusion constante d'insuline. Ces expériences confirmées indirec-

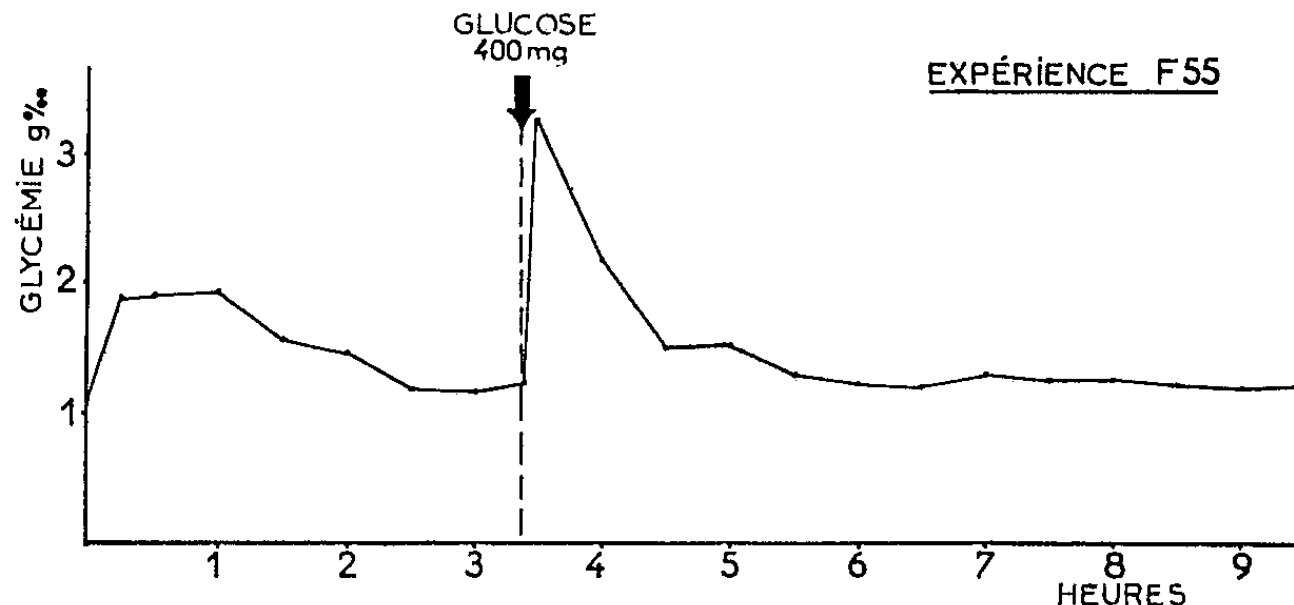


Fig. 1.

tement par Cahill ([6]) ont amené Soskin à parler de « régulation intrinsèque » de la glycémie par le foie ([7]), que De Duve, de son côté, a désigné sous le nom d'« automatisme chimique » ([8]).

Pour étudier ce problème à l'abri de toute influence humorale ou nerveuse extrinsèque nous avons mis au point et utilisé une technique de perfusion portale de foie de lapin isolé, perfusé en circuit fermé par 200 ml de sang de lapin oxygéné et maintenu à 37° ([9]).

De nombreuses perfusions hépatiques préliminaires nous avaient montré que le taux glycémique du sang perfusant, après une ascension initiale consécutive à l'anoxie de la période opératoire, s'abaissait progressivement pour atteindre, après 3 h de perfusion environ, un plateau glycémique

constant. Comme cela avait déjà été démontré [10], une oxygénation suffisante est nécessaire à l'obtention d'un tel plateau. Celui-ci se maintenait d'une façon relativement stable pendant un temps prolongé pouvant dépasser 10 h. Cette stabilité glycémique est l'expression d'un équilibre actif, ainsi que le montrent les expériences suivantes.

Première expérience (*fig.* 1). — Après avoir obtenu un plateau glycémique stabilisé aux environs de 130 mg % nous avons ajouté peu après la 3ᵉ heure de perfusion 400 mg de glucose au sang perfusant. La glycémie monta immédiatement à 336 mg % puis elle redescendit rapidement, si bien que 2 h 30 mn après l'adjonction du glucose elle atteignait le plateau antérieur auquel elle se maintint pendant plus de 4 h : le foie avait fixé l'excédent de glucose et l'équilibre antérieur s'était rétabli.

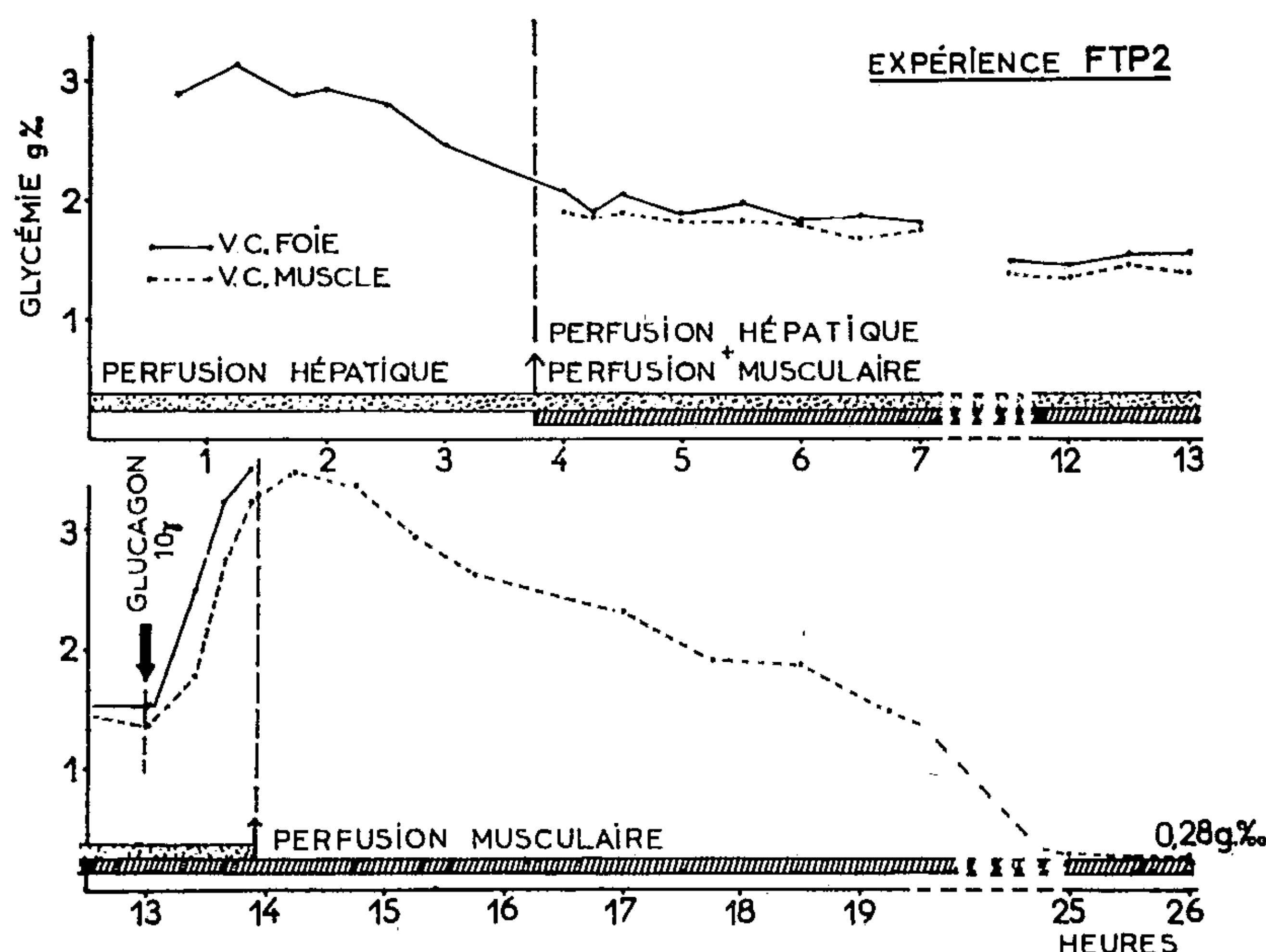


Fig. 2.

Deuxième expérience (*fig.* 2). — Nous avons branché sur le circuit de perfusion hépatique un train postérieur de lapin. La perfusion du train postérieur entraîne, ainsi que nous avons pu l'observer maintes fois, une baisse continue de la glycémie. Ce train postérieur fut branché après 3 h 45 mn de perfusion hépatique, à un moment où la glycémie s'était abaissée à 207 mg %. A partir de ce moment, la glycémie s'est maintenue à un plateau légèrement descendant (207 mg % au départ, 154 mg % après 9 h 15 mn). La glycémie mesurée à la sortie du foie était constamment plus élevée que la glycémie mesurée à la sortie du train postérieur. Cette constatation rend compte et d'une consommation de glucose par le muscle, et d'une glycogénolyse hépatique compensatrice, ainsi qu'en témoigne la stabilité prolongée de la glycémie. Enfin, après une hyperglycémie glucagonique destinée à éprouver les possibilités enzy-

matiques du foie perfusé depuis 13 h, le foie fut débranché. En l'absence de celui-ci, la perfusion isolée du train postérieur abaissa la glycémie de 348 mg % à 28 mg % en 12 h.

Il apparaît donc que le foie de lapin isolé et perfusé est capable d'une régulation autonome de sa fonction glycogénique, et que cette régulation est mise en jeu par le niveau de la glycémie, l'hyperglycémie entraînant une fixation de glucose par le foie, l'hypoglycémie déclenchant au contraire une glycogénolyse hépatique.

(*) Séance du 10 avril 1961.

(1) S. CHERRY et L. A. CRANDALL, *Amer. J. Physiol.*, 120, 1937, p. 52.
(2) E. LUNDSGAARD, N. A. NIELSEN et S. L. ORSKOV, *Skand. Arch. Physiol.*, 81, 1939, p. 11.
(3) G. L. SEARLE et T. L. CHAIKOFF, *Amer. J. Physiol.*, 170, 1952, p. 456.
(4) S. SOSKIN et R. LEVINE, *Amer. J. Physiol.*, 120, 1937, p. 761.
(5) S. SOSKIN, H. E. ESSEX, J. P. HERRICK et F. C. MANN, *Amer. J. Physiol.*, 124, 1938, p. 558.
(6) G. F. CAHILL Jr., J. ASHMORE, A. S. EARLE et S. ZOTTU, *Amer. J. Physiol.*, 192, 1958, p. 491.
(7) S. SOSKIN et R. LEVINE, *Carbohydrate Metabolism*, 2e édit., Chicago.
(8) D. DE DUVE, *Rev. Intern. d'Hépatol.*, 2, 1952, p. 13.
(9) L. FINCKER, *Thèse*, Strasbourg, 1960.
(10) H. BÉNARD, Mlle M. TISSIER, L. DERMER, Mlle G. BAREILLIER et H. PEQUIGNOT, *C. R. Soc. Biol.*, 129, 1938, p. 746 et 130, 1939, p. 1237.

(Laboratoire de Pathologie interne et expérimentale, Faculté de Médecine, Strasbourg.)

PHYSIOLOGIE. — *L'appétit du Moineau domestique dépend de la durée des jours et de son état sexuel. Implication avec le cycle reproducteur.* Note de M. **Léon Vaugien**, présentée par M. Léon Binet.

Dans plusieurs Notes récentes (¹), j'ai exposé diverses observations relatives au rythme journalier d'activité et d'alimentation du Moineau et à son incidence sur la fonction testiculaire.

Il ressortait que cet oiseau prend sa nourriture tout au long de la période de jour, la quantité ingérée, en un temps donné, demeurant sensiblement constante; de plus, il était observé, tant chez les captifs que chez les nouveaux individus piégés pendant la belle saison, que la consommation est maximale avant et après la reproduction. Ces informations, complétées par diverses données expérimentales, tendaient à établir *une corrélation entre l'activité sexuelle et le métabolisme avivé de la période de veille qui se confond, pour ce nidicole, avec la période diurne.*

Je vais montrer que l'appétit du Moineau est fonction de la durée du jour, diminuant ou augmentant avec elle, et qu'il dépend, en outre, de l'état sexuel.

Mes investigations ont consisté à peser, séparément, les quantités de graines ingérées journellement par cinq groupes de 10 mâles soumis à des jours de durées variables :

— un groupe recevait la lumière naturelle d'automne et d'hiver;

— quatre autres groupes étaient illuminés, 17 h par jour, à diverses époques de la mauvaise saison.

Les oiseaux séjournaient dans deux salles dont la température avoisinait 13°C. Leur nourriture se composait de graines (millet et alpiste), de feuilles de laitue et d'eau vitaminée; deux jours par semaine (²), un complément de pâtisserie (pain de Gênes) était ajouté.

Pour le groupe exposé à la lumière naturelle, la consommation journalière, qui oscillait autour de 70 g en septembre (mue terminée) et dans la première moitié d'octobre, tomba, vers la fin d'octobre, à 59 g et conserva cette valeur moyenne jusqu'à la mi-février. C'est alors que, durant les trois semaines suivantes, la ration augmenta rapidement pour atteindre 68 g, vers le début de mars.

Il est intéressant de remarquer que l'appétit diminua nettement lorsque la période diurne devint inférieure à 11 h et demie environ (deuxième quinzaine d'octobre) et qu'il se ressaisit lorsque la photopériode augmenta au-delà de 11 h et demie (seconde moitié de février). Cette durée du jour paraît correspondre à une zone critique, sorte de seuil de transition entre deux modes alimentaires (³), deux régimes métaboliques.

Il convient de noter que la période d'alimentation restreinte, étalée du milieu de l'automne au milieu de l'hiver, accompagne le repos du testicule, tandis que le passage à l'alimentation accrue, en février, coïncide avec le réveil saisonnier de l'activité de la gonade.

Parmi les quatre groupes soumis à 17 h journalières d'éclairage, respectivement en septembre, novembre, janvier et mars, les résultats furent différents :

— pour les groupes illuminés en septembre ou en mars, la consommation quotidienne initiale, voisine de 71 g, ne fut pas modifiée;

— pour les groupes éclairés en novembre ou en janvier, la quantité ingérée passa, tout de suite, de 58 à 71 g.

La ration de l'ensemble des groupes éclairés garda cette valeur élevée durant un mois et demi environ ([4]) puis, déclina, pour se stabiliser, à partir du second mois et durant toute la période d'activité sexuelle, à une valeur très proche de 58 g. J'ai vérifié, à nouveau, que, dès l'illumination, les oiseaux diminuèrent de poids sans jamais présenter l'accumulation de graisse signalée chez les espèces migratrices (Merkel, 1957 et suiv.; Wolfson, 1942; De Bont, 1947; Farner, Mewaldt, King, 1955 et suiv., etc.).

Après plusieurs mois de traitement, la consommation de quelques mâles revenus au repos, se releva bientôt jusqu'à 65 g (valeur considérée pour 10 mâles) et, cela, avant même l'apparition de la mue post-nuptiale.

Ainsi, l'éclairage des mâles et la réduction des longues nuits de la mauvaise saison majorent immédiatement, *mais transitoirement*, la quantité de nourriture absorbée qui, malgré la poursuite de l'illumination, reprend sa valeur primitive. Cette récession secondaire, concomitante de la maturité sexuelle, fait présumer un effet contraire, inhérent au fonctionnement de la gonade ([5]) la recrudescence rapide de la ration, dès l'involution cyclique, justifie cette présomption.

Il résulte de mes expériences que l'allongement artificiel des jours et, *par suite, la prolongation de l'état de veille* induisent un changement du rythme physiologique dont les traits les plus apparents sont l'extension de la période alimentaire journalière et l'accroissement de la consommation globale. Ce nouveau régime, associé au réveil sexuel, a été envisagé antérieurement comme une condition majeure de la réponse testiculaire ([1]).

Au moment de la maturité génitale, l'avènement d'une phase de réduction accentuée des apports nutritifs, se substituant à la phase initiale de stimulation des échanges, évoque la possibilité d'une incompatibilité des nouvelles conditions métaboliques avec le maintien de l'activité sexuelle. Il est vraisemblable, en effet, que le relâchement prolongé de l'appétit, alors que les longs jours impliquent des dépenses accrues, soit, tout à la fois, *aspect et cause d'un état dépressif* — souligné par le net maigrissement de l'oiseau — propice à la suspension cyclique de la fonction reproductrice ([6]).

Conclusions. — La quantité de nourriture absorbée journellement par le Moineau domestique décroît nettement dans la seconde moitié d'octobre pour se stabiliser à une valeur sensiblement constante jusqu'à la mi-février, époque à laquelle la consommation augmente de nouveau : le changement du rythme alimentaire apparaît lorsque la période diurne avoisine 11 h et demie.

— *L'illumination du Moineau, pendant la période de faible consommation d'automne et d'hiver, majore immédiatement, de* 20 % *environ, la quantité de graines ingérée quotidiennement.*

— *Durant l'activité sexuelle qui accompagne l'allongement artificiel des jours, l'appétit du Moineau diminue, reprenant la valeur initiale caractéristique des jours courts.*

— *Le changement métabolique consécutif à l'extension de la période diurne est envisagé comme un facteur essentiel de la réponse sexuelle.*

— *la maturité de la gonade coïncide avec une chute importante de l'appétit, indice de l'apparition de nouvelles conditions métaboliques présumées favorables à l'involution cyclique.*

(1) L. VAUGIEN, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3352; 249, 1959, p. 1056; 250, 1960, p. 3220; 251, 1960, p. 1570.

(2) Ces deux jours, la consommation en graines n'était pas mesurée.

(3) Dans l'obscurité complète, la consommation journalière, pour 10 mâles, avoisine 50 g.

(4) Les nombreuses informations antérieures ont prouvé qu'après ce délai d'illumination, les testicules atteignent leur croissance maximale.

(5) J'ai vérifié que les injections d'hormones sexuelles ou de gonadotrophine entraînent une diminution de la ration.

(6) Je ferai connaître prochainement comment retarder l'apparition ou écourter la phase réfractaire du Moineau.

(*Chaire de Biologie animale, Faculté des Sciences, Rennes.*)

BIOLOGIE. — *Étude expérimentale de la formation de mucus tégumentaire et de la réalisation du cocon chez le Protoptère.* Note (*) de M. **René Godet**, présentée par M. Robert Courrier.

Le Protoptère sécrète un abondant mucus lors du passage de la phase humide à la phase sèche formant ainsi un cocon protecteur. Quel est le déterminisme de ce phénomène ?

Nous avions déjà noté (1) que les sécrétions deviennent plus abondantes au moment de la prédominance post-hypophysaire, préludant à l'établissement en phase sèche. A ces observations nous ajoutons les expériences suivantes :

1° Des protoptères en phase hydrique sont brusquement soumis à un obscurcissement; la sécrétion du mucus augmente et la quantité est proportionnelle à la durée de l'expérience quand elle n'excède pas 15 jours. Le contrôle histologique démontre une involution de l'hypophyse antérieure.

2° L'hypophysectomie n'empêche pas la formation du mucus, donc du cocon expérimental. Elle ne provoque pas de crise mucoïde. La thyroïdectomie associée ne change pas ces résultats.

3° L'ablation de la portion antérieure à la fente hypophysaire donne des résultats variables, mais en rapport avec l'état de l'animal.

Opéré en phase hydrique, très active (avec alimentation et illumination abondante), le Protoptère subit *une crise mucoïde*, il rejette une quantité très importante de mucus au bout de quelques heures et s'entoure même dans l'eau de voiles de mucus. Cette crise dure 3 à 4 jours.

Opéré en phase sèche depuis plusieurs semaines, la crise est atténuée et si l'opération est faite sur un animal dans un cocon expérimental depuis un an, la crise est invisible.

4° L'enlèvement régulier de plaques de mucus d'un cocon expérimental provoque le remplacement de ces plaques. Mené au cours de 28 mois sur des surfaces de 10 cm^2 environ, nous avons constaté chaque fois la formation de nouveaux mucus. Si le Protoptère est fortement excité, il refait un cocon entier, plus petit, correspondant à son amaigrissement. Ceci prouve que l'animal conserve la capacité de sécrétions mucoïdes au cours du jeûne expérimental.

Ces expériences semblent bien montrer que la sécrétion de mucus est normalement inhibée par l'activité de la portion antérieure de l'hypophyse. La régression naturelle de cette partie, ou son ablation, provoque une crise mucoïde dont l'importance est en rapport avec la durée de l'inhibition antéhypophysaire.

Une application de ces connaissances nous a permis d'obtenir dans tous les cas la formation d'un cocon expérimental sans passer par l'assèchement

progressif. *Toutefois la durée de vie dans celui-ci dépend évidemment de l'importance des réserves lipidiques.*

Dans le cas d'un animal pris au début de phase sèche, la vie en cocon expérimental a pu se maintenir deux ans, et pour quelques-uns 38 mois à la température de 20°. Ce n'est d'ailleurs pas une limite, ces individus sont encore en vie. Il suffit dans tous les cas d'assurer une involution de la région antérieure de l'hypophyse.

Méthode dite naturelle : Obscurité préalable pour déclencher la crise mucoïde, puis introduction dans un sac en nylon à fermeture variable et opaque. Cette dernière précaution est inutile si l'animal adopte immédiatement *la position lovée naturelle, la queue venant cacher les yeux.* Si le sac est translucide et si l'animal n'adopte pas cette position, ou encore si l'on illumine les yeux, la mort intervient.

Méthode hormonale : Blocage de l'hypophyse antérieure par les traitements hormonaux classiques.

Méthode chirurgicale : Ablation de la région antérieure de l'hypophyse. (La section du nerf optique qui devrait se révéler intéressante est en cours d'expérimentation.)

En conclusion : La formation du mucus est une fonction tégumentaire très importante chez le Protoptère.

L'activité de la région antérieure de l'hypophyse inhibe la sortie du mucus. *C'est l'involution de cette portion qui lève l'inhibition et réalise la crise mucoïde nécessaire à la formation du cocon.*

Toutefois ce mécanisme inhibiteur que nous avons voulu mettre en évidence dans cette Note, ne constitue qu'un aspect partiel du déterminisme des sécrétions chez le Protoptère.

(*) Séance du 13 mars 1961.

(Chaire de Biologie animale, Faculté des Sciences, Dakar.)

BIOLOGIE. — *Électrophorèse sur papier du sérum de Chat.* Note (*) de Mme **Colette Causse-Vaills**, M. **André Vérain** et Mme **Alice Vérain**, présentée par M. Robert Courrier.

L'électrophorèse du sérum de chat a révélé pour ce félin une albuminémie faible, la présence d'une α_3-globuline, une *a*-γ-globulinémie chez le fœtus et le jeune chaton et une inversion du rapport α_2/α_3 lors du passage du jeune à l'adulte.

Au cours d'une étude sur les hormones thyroïdiennes du Chat, nous avons été amenés à réaliser l'électrophorèse du sérum de ce félin. Les renseignements le concernant sont peu abondants : Panisset ([1]) (détermination du protéinogramme d'un chat atteint de cancer hépatique), Robbins, Apter et Rall ([2]) (étude électrophorétique des liaisons thyroxine-protéine). Il paraissait utile de poursuivre une telle étude.

Protocole et résultats expérimentaux. — Les expériences ont porté sur 22 chats : 9 chats adultes (♂♀), 2 fœtus à terme, 13 chatons âgés de moins d'un mois, 2 chatons âgés de plus d'un mois.

La technique électrophorétique a été décrite en détail ([3]), ([4]).

Les électrophorégrammes ont révélé :

1° une fraction supplémentaire située entre les fractions α_2 et β des globulines. Elle s'est immédiatement imposée car elle n'apparaît pas dans les sérums humains. La présence de ce dédoublement de α_2-globuline s'est vérifiée dans tous nos échantillons et cette bande surnuméraire, grâce à la détermination des mobilités relatives, a été identifiée comme une α_3-globuline; certains auteurs préfèrent dans des cas analogues la terminologie d'une α_2 lente et α_2 rapide.

Le tableau I permet de comparer les mobilités relatives des différentes fractions des sérums et plasmas de chats à celles de 20 sérums humains. On peut en déduire que la β-globuline de chat a une mobilité inférieure à celle de la β-globuline humaine et que la fraction supplémentaire mise en évidence chez le Chat est bien une α_3-globuline.

Tableau I.

Échantillons.	Mobilités relatives. α_1.	α_2.	α_3.	β.	φ.	γ.
20 sérums humains.....	0,72	0,53	-	0,33	-	0,05
	à 0,77	à 0,59	-	à 0,38	-	à 0,08
Sérums de chats.......	0,75	0,54	0,45	0,22	-	0,22
	à 0,83	à 0,64	à 0,52	à 0,32	-	à 0,11
Plasmas de chats.......	0,74	0,54	0,45	0,25	0,12	0,04
	à 0,84	à 0,65	à 0,54	à 0,34	à 0,24	à 0,10

2° Le tableau II réunit tous les résultats groupés sous les quatre rubriques signalées au début. Nous y avons en outre fait figurer le rapport α_2/α_3 qui est particulièrement intéressant.

TABLEAU II.

Nombre d'animaux.	Échantillons.		Composition protéique. A.	α_1.	α_2.	α_3.	β.	φ.	γ.	$\frac{\alpha_2}{\alpha_3}$.
			Adultes.							
8 (5 ♂ et 3 ♀)	Plasmas		36,2	4,7	7,3	14,5	10,9	8,2	18,2	<1
		Écart type	±6,18	±1,91	±2,40	±4,26	±3,9	±3,37	±4,69	
	Sérums		58,0	5,0	7,7	15,6	13,2	-	20,5	
		»	±5,46	±1,33	±1,95	±3,35	±3,82	-	±6,88	<1
			Chatons de moins d'un mois.							
9	Plasmas		46,7	4,4	12,2	7,1	16,7	8,7	4,2	>1
		»	±5,2	±2,66	±3,98	±2,73	±5,39	±5,20	-	
6	Sérums		38,6	4,5	10,0	7,1	29,8	-	10,0	>1
		»	±3,9	±2,7	±2,11	±1,5	±3,65	-	±3,56	
			Fœtus à terme.							
2	Plasmas	N° 26 *a*	40,8	2,4	10	9,7	30,9	6,2	-	≠1
		N° 26 *b*	44,8	2,5	7,8	7,6	31,4	5,9	-	≠1
			Chatons de plus d'un mois.							
2	Plasmas	N° 31 A	44,6	5,4	8,9	20,6	10,8	7,8	1,9	<1
	»	N° 30 C	42,7	6,3	6,1	19,9	9	9,7	6,3	<1
	Sérum	N° 30 C	50,1	2,4	10	19,3	11	-	7,2	<1

Discussion. — 1° La fraction albumine reste en général assez faible. Ce caractère frappant chez le Chat adulte en raison de son taux élevé de γ-globuline l'est peut-être moins chez le jeune qui présente une *a*-γ-globulinémie.

2° La γ-globuline inexistante chez le fœtus et le tout jeune chaton ne semble apparaître que vers un à deux mois; elle reste toujours très inférieure à celle de l'adulte. Un taux de 9 % a cependant été constaté chez des chatons de 3 à 4 jours soumis à un régime lacté artificiel. L'éventualité de l'influence de la composition du lait se trouve ainsi posée, des expériences complémentaires sont entreprises pour tenter de déterminer la réalité de cette hypothèse. Cette absence de γ-globuline chez le nouveau-né n'est pas spécifique du Chat, elle a également été signalée chez le Veau par Ebel [5] et chez d'autres espèces animales par Boguth [6].

3° La variation du taux des α_2 et α_3-globulines en fonction de l'âge de l'animal mérite d'être soulignée. Alors que l'α_3 est prépondérante chez l'adulte, c'est l'α_2 qui l'emporte chez le châton; de ce fait le rapport α_2/α_3 est supérieur à l'unité chez le chaton de moins d'un mois et au contraire inférieur à l'unité chez l'adulte. Chez le fœtus à terme il est pratiquement égal à l'unité. Les limites de la période de transition où le rapport α_2/α_3 s'inverse et l'époque d'apparition des γ-globulines sont mal définies et nos deux chatons n° 30 C et 31 A rentrent dans ce domaine.

4° La comparaison d'électrophorégrammes de chats, chiens, rats, hommes, nous montre bien que le Chat se caractérise par une fraction α-globulinique plus importante; chez les autres espèces c'est le taux de β-globulines qui est plus élevé.

En conclusion, on peut affirmer que les particularités de la composition protéique de sérum de chat déterminée par l'électrophorèse sur papier sont les suivantes : une albuminémie relativement faible, la présence d'une α_3-globuline, une *a*-γ-globulinémie chez le fœtus et le jeune chaton, une inversion du rapport α_2/α_3 signant le passage à l'âge adulte pendant qu'apparaissent les γ-globulines.

(*) Séance du 5 avril 1961.

(1) R. PANISSET, *Thèse pour le Doctorat en Médecine vétérinaire*, Lyon, 1955.

(2) J. ROBBINS, R. A. APTER et J. E. RALL, Communication personnelle.

(3) C. CHECHAN et C. VAILLS, *Algérie Médicale*, 60, 1956, p. 5.

(4) C. VAILLS, *Contribution à l'étude de l'électrophorèse sur papier* (*Thèse Pharmacie*, Alger, 1957).

(5) K. EBEL, *Zbl. Vet. Med.*, 1, 1953, p. 70.

(6) W. BOGUTH, *Zbl. Vet. Méd.*, 1, 1953, p. 168.

(*Laboratoire de Physique médicale,*
Faculté mixte de Médecine et de Pharmacie d'Alger.)

BIOLOGIE. — *Recherches sur des organes isolés de têtard en survie. Évocation de la métamorphose en quelques heures dans l'intestin malgré l'absence de thyroxine.* Note (*) de M. **Michel Delsol**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Isolé en survie, un fragment d'intestin de têtard présente après quelques heures — malgré l'absence de thyroxine — des images histologiques de métamorphose. Les autres organes destinés à subir une métamorphose ne présentent aucune évocation du phénomène métamorphique. On suggère que cette particularité de l'intestin est liée à la présence des cellules basales qui, dans les conditions naturelles, donnent les tissus néoformés.

Poursuivant des expériences sur le déterminisme de la métamorphose et de la néoténie chez les Amphibiens, nous avons été amené à étudier la possibilité d'une évolution métamorphique d'organes de têtard en survie. Dans une première série expérimentale dont nous publions les résultats ici, nous avons étudié le développement *in vitro* d'organes d'*Alytes obstetricans* : peau, queue, mésonéphros, gonades, intestin. Quelques résultats particulièrement significatifs ayant été obtenus au niveau de l'intestin, il nous a paru utile de les publier dès maintenant.

Intestin. — L'intestin de têtard dans les stades que nous utilisons est formé de quatre couches : muqueuse, sous-muqueuse, tunique musculaire, séreuse. Au moment de la métamorphose, les remaniements les plus importants se situent dans la muqueuse, dont les cellules ciliées dégénèrent pour être remplacées par des cellules basales situées dans la partie profonde de la couche. A la fin de la métamorphose, cette muqueuse est plissée comme chez l'adulte. Ces modifications se réalisent en quelques jours chez le Discoglosse, en quelques semaines chez l'Alyte.

Or, sur des fragments d'intestin placés en survie dans un liquide physiologique enrichi de jus embryonnaire et oxygéné, on assiste dans les quelques heures qui suivent le début du traitement à des modifications spectaculaires qui donnent à l'organe prélevé une allure d'intestin en voie de métamorphose. Après un traitement de 8 h, la tunique musculaire et la sous-muqueuse sont devenues plus épaisses; la muqueuse a atteint plusieurs fois sa hauteur, elle présente de nombreux replis. On peut y observer des dégénérescences cellulaires traduites par des amas de pigments qui paraissent correspondre à ce que Joly ([1]) a décrit dans la métamorphose du Discoglosse. Ce phénomène paraît dû à un développement actif des cellules basales. Cependant le remplacement des cellules ciliées par des cellules à plateau strié, n'est pas encore réalisé.

Il est à noter que le phénomène se réalise avec ou sans thyroxine exactement de la même façon.

Il était logique évidemment de se demander si l'on observerait des modifications similaires dans de l'intestin de Batraciens métamorphosés.

Ici les résultats ont été complètement négatifs; des fragments d'intestin de jeunes *Alytes* prélevés aussitôt après la métamorphose et d'intestin de Discoglosses adultes n'ont permis d'observer, après 8 à 15 h de survie, aucune modification. Les phénomènes décrits sont donc bien propres aux têtards.

Peau. — La peau de têtard d'*Alytes* en prémétamorphose est formée d'un épiderme en général à nue seule assise de cellules, d'une couche dermique dite spongieuse, composée en général de deux hauteurs de cellules emboîtées l'une dans l'autre et très riches en cellules pigmentaires, d'un chorion peu épais. En survie, les cellules de la peau vivent très bien, l'ensemble des trois couches tend à s'épaissir, atteignant en général le double de la hauteur de la peau témoin. Il ne semble pas y avoir cependant une augmentation du nombre des couches cellulaires. Le phénomène paraît dû surtout à un allongement des cellules de chaque région. En certaines régions pourtant, surtout dans la queue, la couche cellulaire externe à cuticule disparaît, sans doute en tombant dans le milieu de culture. A ces niveaux, la couche spongieuse du derme sous-jacent se multiplie et redonne ainsi à l'épaisseur totale de la peau une dimension normale, mais au cours de cette multiplication, le derme perd sa structure habituelle presque palissadique, il acquiert une structure davantage pavimenteuse. De toutes façons, ces faits ne sont pas comparables aux phénomènes qui se produisent dans la métamorphose.

Tissu conjonctif. — Dans les régions du têtard riches en tissu conjonctif, dans la nageoire caudale en particulier, on observe en survie une déshydratation extrêmement rapide caractérisée par un aspect anormalement serré du réseau des fibres conjonctives qui paraît correspondre aux phénomènes que Wurmbach ([2]) a observé *in vivo* sous l'influence de la thyroxine. Le phénomène est sans doute dû simplement à la teneur en sel du milieu de culture.

Autres observations. — Dans les conditions expérimentales décrites, il n'y a pas de modifications au niveau de la corde dorsale, de la musculature, du squelette et du cartilage. Dans le rein, on observe, dans quelques cas, une hypertrophie de la cavité des glomérules et du diamètre des tubes. Dans le testicule, on a pu voir également, mais d'une façon irrégulière, une hypertrophie de la cavité des ampoules séminifères avec un développement accru de la lignée spermatogénétique. Cette observation sera décrite ultérieurement.

Conclusion. — 1° Des fragments d'intestin de têtard d'*Alytes* isolés en survie présentent d'une façon régulière et dans les conditions expérimentales utilisées, des phénomènes histologiques qui ressemblent aux premières étapes de la métamorphose. Ces phénomènes se réalisent en quelques heures, infiniment plus vite que dans les conditions naturelles et malgré l'absence de thyroxine dans le milieu.

Les autres organes présentent des modifications qui ne paraissent pas correspondre à des phénomènes de métamorphose.

2° Chez les têtards d'Anoures la métamorphose de l'intestin se réalise différemment de celle des autres organes puisque la muqueuse est néoformée à partir de cellules basales. Ces cellules n'existent pas dans les autres organes du têtard. On peut suggérer que cette particularité de la métamorphose intestinale de la larve est en relation avec la possibilité de cet organe de présenter en survie des images très rapides de métamorphose.

(*) Séance du 10 avril 1961.

(1) P. Joly, *Métamorphose de l'intestin chez le* Discoglossus pictus. Presses Universitaires de France, 1937.

(2) H. Wurmbach, 1957, *Le métabolisme de l'eau et la métamorphose des animaux* (*Congrès de l'A. F. A. S., Colloque sur les métamorphoses*, Périgueux, juillet 1957; *Actes de la Soc. Lin. de Bordeaux*, p. 163-182).

(*Laboratoire de Biologie générale, Université catholique de Lyon.*)

BIOPHYSIQUE. — *Étude de la modification réversible de la structure de la β-lactoglobuline B à des pH supérieurs à 5,25, au moyen de la dispersion rotatoire.* Note de M. **Dominique Pantaloni**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude de la dispersion rotatoire des solutions de β-lactoglobuline B en fonction du pH et de la température montre l'existence, entre pH 5,25 et 9, de deux formes de molécules en équilibre. Le passage d'une forme à l'autre est provoqué par l'ionisation d'un groupe déterminé de la protéine dont nous avons calculé le pK_{ab}, la chaleur d'ionisation et les autres grandeurs thermodynamiques.

De nombreux auteurs ont étudié les propriétés rotatoires de la β-lactoglobuline dans différentes conditions (1). L'objet de cette Note est de montrer les résultats que nous avons obtenus par une étude systématique de la dispersion rotatoire en fonction du pH et de la température.

L'appareil que nous employons est un spectropolarimètre photoélectrique de haute précision à enceinte thermostatée (Rudolph 200 A). La source lumineuse est une lampe à vapeur de mercure haute pression (Philips SP 500). Les mesures de pouvoir rotatoire sont faites sur des solutions aqueuses de β-lactoglobuline B à des concentrations d'environ 3 % dans des cuves en quartz de 10 cm de long, pour différentes longueurs d'onde du spectre du mercure.

La dispersion rotatoire de la β-lactoglobuline B en solution aqueuse tamponnée à différents pH à la force ionique $\mu = 0,1$ et à 20°, suit parfaitement la loi de Drude : $[\alpha] = A/(\lambda^2 - \lambda_c^2)$ dans l'intervalle des longueurs d'ondes étudiées (de 546 à 313 mμ). [α] est le pouvoir rotatoire spécifique, λ_c et A sont des constantes de dispersion. En représentant la variation de $1/\alpha$ en fonction de λ^2, on obtient une droite pour chaque pH : ces droites sont concourantes (*fig.* 1).

Les données expérimentales montrent que :

1° La courbe de variation de A en fonction du pH est réversible; elle est représentée par une sigmoïde (*fig.* 2) qui a pour équation

$$\log(A_{pH} - A_{5,25}) - \log(A_9 - A_{pH}) = pH - 7,25.$$

Cette courbe est à rapprocher de la courbe de dissociation d'un groupe dont le pK serait égal à 7,25. En effet, posons

$$\log(A_{pH} - A_{5,25}) - \log(A_9 - A_{pH}) = Y.$$

On voit que Y est une fonction linéaire du pH, c'est-à-dire que $Y = a\,pH + b$ où $a = 1$ et $b = -7,25$. On peut donc en conclure que le changement de dispersion rotatoire est sous la dépendance de l'ionisation d'un groupe déterminé G de la protéine dont le pK d'ionisation serait égal à 7,25.

2° Quand le pH augmente, les constantes de dispersion [α] et A augmentent en valeur absolue et λ_c diminue. Or l'ionisation d'un groupe ne peut expliquer un changement semblable de la dispersion rotatoire que

si cette ionisation est liée à une modification de la structure dissymétrique de la protéine. Cette modification n'est que partielle et parfaitement réversible; au-delà de pH 9, la modification de structure devient irréversible : la protéine se dénature.

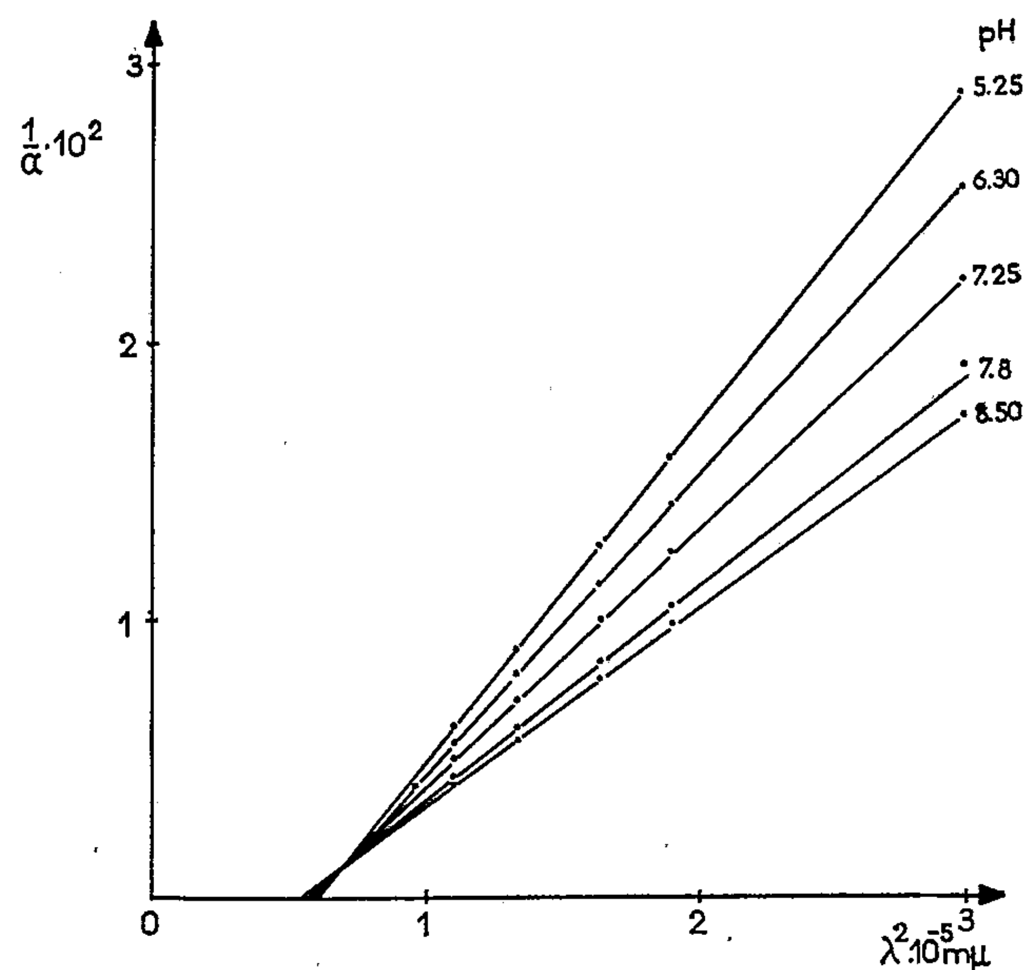


Fig. 1.

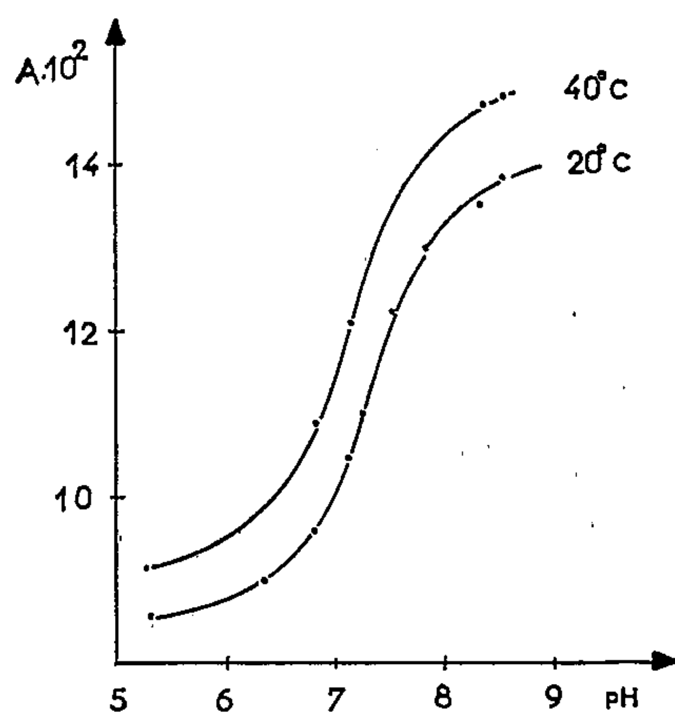


Fig. 2. — La valeur de A est donnée par l'inverse de la pente des droites de la figure 1.

3° Le calcul montre que si les droites représentant la dispersion rotatoire de la β-lactoglobuline à différents pH sont concourantes, on a affaire à un mélange de deux formes de molécules se transformant l'une dans l'autre en fonction du pH. Les droites extrêmes du faisceau sont caractéristiques de ces deux formes. L'une est obtenue pour le pH 5,25 au-dessous duquel la variation du pouvoir rotatoire est très faible et l'autre pour le pH 9 au-dessus duquel le groupe G est ionisé.

Effet de la température T = 40°C. — Les phénomènes observés à 40° sont en tous points semblables à ceux observés à 20°. On note cependant que la courbe de variation de A en fonction du pH a subi une translation de — 0,25 unité pH. Le pK est donc égal à 7 à 40° au lieu de 7,25 à 20°. En appliquant la loi de Van't Hoff relative aux variations d'équilibre : $d \,\text{Log}\, K/dT = \Delta H^0/RT^2$, nous avons calculé la variation d'enthalpie standard de cette ionisation $\Delta H^0 = 5\,200$ cal/mole. La variation d'énergie libre standard $\Delta F^0 = - RT \,\text{Log}\, K$ est égale à 12 500 cal/mole à 20°. La variation d'entropie standard $\Delta S^0 = (\Delta H^0 - \Delta F^0)\, 1/T$ est égale à 8 u. e. Toutes ces valeurs sont en parfait accord avec celles qu'on était en droit d'attendre de l'ionisation d'un groupe de la protéine.

Comme le montre la figure 2, les valeurs de A mesurées à 40° sont plus élevées en valeur absolue que celles mesurées à 20° pour les mêmes valeurs de pH-pK et l'écart semble constant quel que soit le pH. La température agirait donc sur une partie de la structure commune aux deux types de molécules de β-lactoglobuline présents dans la solution; cette structure indépendante du pH est probablement la structure secondaire de la protéine maintenue par des liaisons hydrogène tandis que la structure dépendant de l'ionisation du groupe G ferait partie de la structure tertiaire.

Nous pouvons rapprocher ces résultats de ceux obtenus par C. Tanford, d'une part et de C. Georges et S. Guinand, de l'autre, qui ont étudié au moyen de méthodes différentes la β-lactoglobuline dans la même zone de pH.

C. Tanford et coll. ont montré par titrage électrométrique que la molécule de β-lactoglobuline native possède deux carboxyles anormaux de pK 7,42 dont l'ionisation est liée à une transformation réversible de la protéine. Mais nous n'avons mis en évidence, par l'étude de la dispersion rotatoire, qu'un seul groupe de pK 7,25 dont l'ionisation provoque la transformation réversible de la structure de la protéine. Or, C. Georges et S. Guinand [2] ont montré par diffusion de la lumière que la molécule de β-lactoglobuline B se scinde en deux sous-unités dans la même zone de pH. On peut alors penser, soit qu'il y a un carboxyle anormal par demi-molécule et que l'ionisation de celui-ci provoque la transformation de la structure de la demi-molécule, soit que le groupe G est un imidazole et que l'ionisation du carboxyle anormal n'est qu'une conséquence de la coupure ou de la transformation de la protéine.

(1) M. L. GROVES, W. J. HIPP et T. L. MC MEEKIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 2790; J. SHELLMAN, *C. R. Labor. Carlsberg*, sér. chim., 30, 1958, p. 396; C. TANFORD, L. G. BUNVILLE et Y. NOZAKI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 4032; C. TANFORD, P. K. DE et V. G. TAGGART, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 6028.

(2) C. GEORGES et S. GUINAND, *J. Chim. Phys.*, 57, 1960, p. 606.

(Laboratoire de Biologie physicochimique de la Faculté des Sciences, Institut de Biologie physicochimique, Paris.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Détermination colorimétrique simple et rapide du cholestérol libre en présence de ses esters d'acides gras.* Note (*) de MM. **Émile Assous** et **Maurice Girard**, présentée par M. Jean Lecomte.

L'évaluation fractionnée du cholestérol libre et du cholestérol estérifié par des acides gras présente un intérêt particulier, surtout en Biologie, où elle complète le dosage du cholestérol total.

Les déterminations se pratiquent habituellement à l'aide de méthodes photocolorimétriques. Mais les réactions colorées utilisées, très nombreuses, sont toutes communes à la fois au cholestérol libre et à ses esters.

Aussi, les techniques proposées exigent-elles soit une séparation préalable par chromatographie ou par précipitation spécifique du cholestérol libre par le digitonoside, soit un isolement du complexe digitonoside-cholestérol avant et après hydrolyse.

Une très grande simplification serait obtenue, sur le plan pratique, s'il était possible de résoudre le problème de la détermination sélective du cholestérol libre en présence de ses esters d'acides gras. En effet, si l'évaluation du cholestérol libre pouvait, dans un premier temps, être effectuée par une réaction spécifique, le dosage du cholestérol total, qui ne présente aucune difficulté, permettrait, dans un second temps, de trouver par différence la concentration en cholestérol estérifié.

A cette intention, nous avons entrepris une étude détaillée des principales réactions colorées habituellement utilisées pour doser le cholestérol total. En particulier, nous nous sommes attachés à la coloration donnée, en milieu acétique, par l'acide sulfurique en présence de certains catalyseurs.

Les différents facteurs, pouvant modifier l'apparition et l'évolution de la coloration, ont été passés en revue.

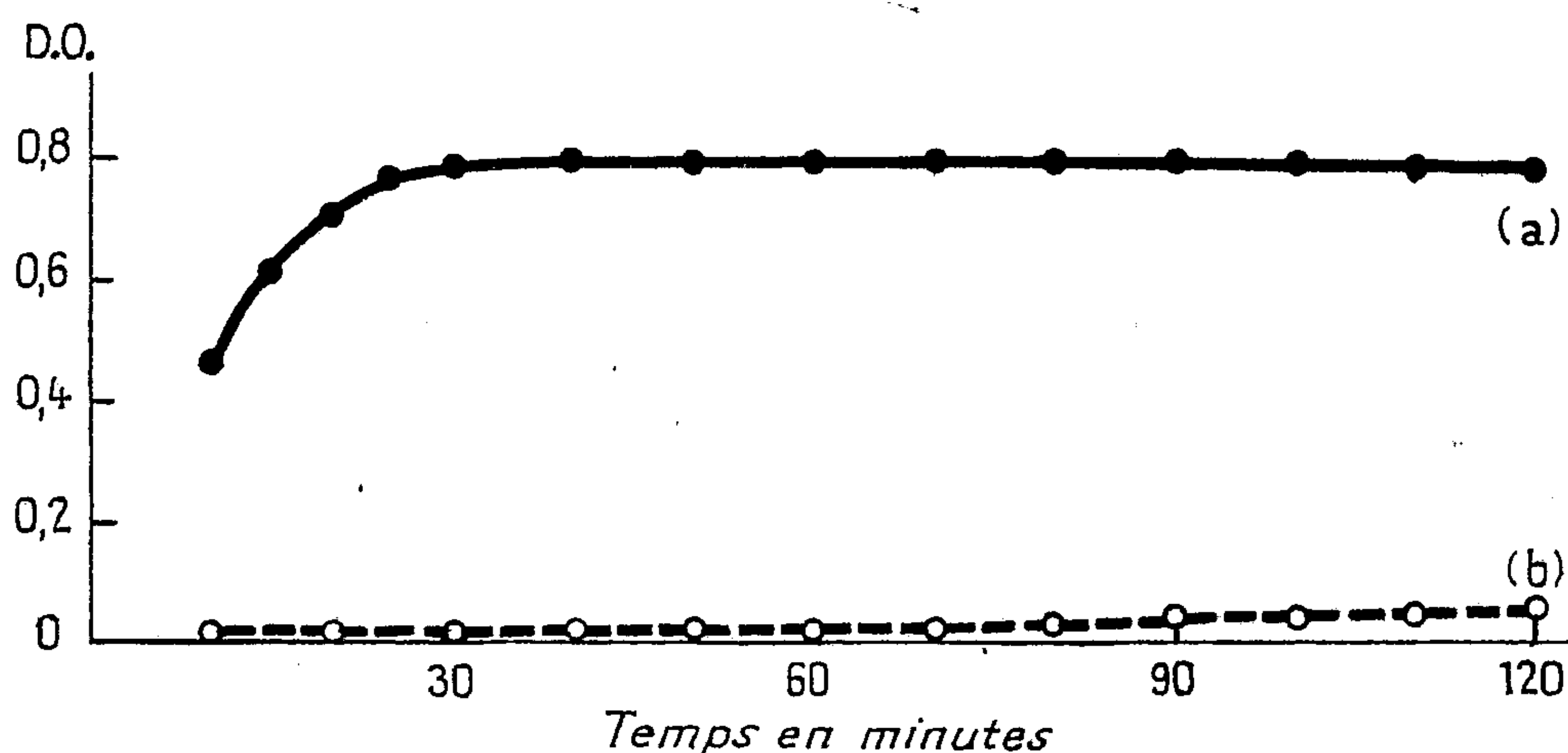
C'est ainsi que nous avons constaté l'influence de la *température* et du *temps* comme facteurs primordiaux pour l'obtention d'une coloration sélective du cholestérol libre.

Par exemple, à une température courante de laboratoire (18° environ) et en moins de 30 mn, une solution étalon de cholestérol libre donne avec un mélange acéto-sulfurique en présence de perchlorure de fer, aux concentrations utilisées par Zlatkis [1], une coloration rouge violacé, proportionnelle à la concentration en cholestérol et suffisamment stable pour permettre une évaluation quantitative.

Par contre, dans les mêmes conditions de température et de temps, les esters d'acides gras du cholestérol ne fournissent pratiquement pas

de coloration. C'est seulement au bout de 1 h environ que commence à se manifester une très faible coloration qui continue à se développer très lentement pendant plus de 24 h.

Le schéma suivant reproduit les valeurs de l'intensité des colorations (en densités optiques D. O.) en fonction du temps, fournies à la température indiquée par des quantités égales respectivement de cholestérol libre et de l'un de ses esters d'acide gras, le palmitoyl-cholestérol.



Valeurs comparées des colorations en fonction du temps fournies à 18° par : (*a*) le cholestérol libre (——————); (*b*) le palmitoyl-cholestérol (— — — — —).

On peut voir ainsi que l'apparition de la coloration donnée par les esters d'acides gras du cholestérol est trop retardée pour perturber, entre la 30e et la 60e minute, la détermination photocolorimétrique spécifique du cholestérol libre.

Nous avons, en outre, vérifié que, dans des mélanges en proportions diverses de cholestérol libre et de ses esters d'acides gras, seule la forme libre était ainsi intégralement évaluée.

L'apparition de la coloration à la température indiquée ne semble pas exiger que la fonction alcool du cholestérol soit libre. Par contre, l'acide estérifiant paraît avoir un rôle prépondérant, puisque l'ester acétique du cholestérol est colorable dans ces mêmes conditions. Des précisions ultérieures seront données, quant à l'influence de la nature de l'acide sur le développement de la coloration.

Sur le plan pratique, les résultats précédents permettent déjà d'effectuer la détermination simple et rapide du cholestérol libre et du cholestérol estérifié dans les milieux biologiques, en particulier dans le sérum sanguin où les acides estérifiants sont presque exclusivement des acides gras. Nous avons vérifié, en effet, que les esters du cholestérol, extraits à partir du sérum sanguin et isolés soit par chromatographie, soit par précipitation

du cholestérol libre par le digitonoside (méthode de référence), ne sont pas colorables dans les conditions de température et de temps indiquées et n'interfèrent donc pas dans la coloration donnée par le cholestérol libre.

Pour pouvoir opérer à la température de 18° environ, il est évidemment indispensable d'éviter l'échauffement produit, lors de l'addition d'acide sulfurique concentré dans de l'acide acétique. Il suffit pour cela de réaliser au préalable le mélange des deux acides avec les précautions habituelles, et de laisser le refroidissement s'effectuer jusqu'à température convenable. L'affusion du mélange acide obtenu à une solution acétique de cholestérol, en présence de perchlorure de fer, ne provoque alors aucune élévation de température et permet à la réaction de coloration de se développer dans les conditions fixées.

Conclusion. — Dans des conditions expérimentales bien définies de température et de temps, le réactif acéto-sulfurique catalyseur permet le dosage colorimétrique non seulement du cholestérol total, mais aussi celui du cholestérol libre en présence de ses esters d'acides gras. Par simple différence entre les deux valeurs précédentes, on obtient la valeur du cholestérol estérifié.

La méthode n'exige aucune séparation préalable des différentes fractions du cholestérol et les déterminations peuvent être effectuées grâce à une technique photocolorimétrique simple et rapide, réalisable aussi bien en tubes à essais qu'à l'aide d'appareils automatiques.

(*) Séance du 10 avril 1961.

(1) A. ZLATKIS, B. ZAK et A. J. BOYLE, *J. Lab. and Clin. Med.*, 41, 1953, p. 486.

(*Faculté de Pharmacie et Hôpital Lariboisière, Paris.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Étude sur les combinaisons de l'acide glycuronique dans l'urine.* Note de M. **Pierre Cornillot**, présentée par M. Léon Binet.

Une étude de l'acide glycuronique urinaire a été effectuée chez des sujets excrétant 2-3 g d'acide par litre. L'acide glycuronique se trouve en quasi-totalité sous forme de conjugués de faible poids moléculaire et de caractère très acide. Cette étude conduit à supposer que l'acide glycuronique est, pour une part importante, combiné avec certains aminoacides dont le principal est l'acide glutamique.

Dans un récent travail (1), nous avons montré à l'aide d'une technique de dosage originale de l'acide glycuronique urinaire, que certains sujets pathologiques excrétaient dans leurs urines, des quantités importantes d'acide glycuronique (1 à 3 g par jour au lieu de 0,500 g en moyenne chez le sujet normal).

Aussi était-il intéressant de rechercher sous quelles formes se trouvait l'acide glycuronique urinaire. Nous rapportons ici les premiers résultats de ce travail :

Des urines contenant 2-3 g d'acide glycuronique par litre sont soumises au fractionnement suivant :

— traitement par 8 vol d'alcool éthylique;

— dialyse du surnageant alcool;

— passage de l'extérieur de dialyse sur une colonne de résine échangeuse de cations (Dowex 50, forme H^+).

A ce stade, la quasi-totalité de l'acide glycuronique est retrouvée dans l'effluent Dowex 50.

— Cet effluent est lui-même, après neutralisation, passé à travers une colonne de résine échangeuse d'anions (Dowex 2, forme OH^-). Ce passage opère un fractionnement au cours duquel :

— 10 % de l'acide glycuronique traversent la colonne sans se fixer;

— 30-35 % sont élués par l'acide formique N;

— 20-25 % sont élués par l'acide acétique 2 à 5 N;

— 30-35 % restent irréversiblement fixés sur la colonne.

L'étude de l'effluent du Dowex 2 ainsi que des fractions d'élution par les acides formique et acétique est entreprise :

— Par chromatographie sur papier dans le solvant pyridine-acétate d'éthyle-acide acétique-eau (5/5/1/3) et traitement des chromatogrammes par l'oxalate d'aniline, seul l'effluent fournit une tache importante au niveau de l'acide glycuronique témoin. Il n'existe qu'une très faible tache sur le chromatogramme de l'éluat formique et aucune tache sur celui de l'éluat acétique.

Au contraire, après hydrolyse acide (HCl, 1 h à 100°C), la chromatographie des éluats permet de localiser une tache très nette au niveau de

l'acide glycuronique, alors que la tache présente sur le chromatogramme de l'effluent reste d'égale intensité, que cette fraction ait subi ou non une hydrolyse préalable.

— Dans une étape suivante, les trois fractions sont soumises à une chromatographie sur papier, puis chaque chromatogramme est découpé systématiquement et après élution des fragments par l'eau désionisée, l'acide glycuronique est dosé. Dans l'effluent, cet acide migre à la même distance que le témoin acide glycuronique alors que dans les éluats formique et acétique, il est retrouvé très en avant de ce témoin.

On peut donc conclure que l'acide glycuronique est sous forme libre dans l'effluent alors qu'il se trouve sous forme combinée dans les éluats formique et acétique.

L'examen des possibilités de combinaison de l'acide glycuronique dans les fractions formique et acétique permet de constater l'absence d'oses neutres et d'osamines, mais fait apparaître la présence, seulement après hydrolyse, d'aminoacides; on trouve principalement de l'acide glutamique avec, en outre, de l'acide aspartique et des traces de quelques autres aminoacides.

— Les deux fractions formique et acétique sont étudiées par chromatographie sur papier, en utilisant deux solvants : d'une part, le solvant déjà cité pour la séparation des acides uroniques et d'autre part le solvant butanol-acide acétique-eau (4/1/5). Les chromatogrammes sont séchés, découpés et élués comme précédemment, et les dosages de l'acide glycuronique et des aminoacides sont effectués sur tous les éluats.

— Les zones maximales d'aminoacides et d'acide glycuronique de ces fractions se situent au même niveau, très en avant des taches témoins d'acide glycuronique et d'acide glutamique ou aspartique libres. En outre, comme ces zones ne sont révélables ni par la ninhydrine, ni par l'oxalate d'aniline avant hydrolyse, on peut en déduire que l'acide glycuronique et les aminoacides existent sous des formes combinées. Ces zones d'élution sont rechromatographiées avant et après hydrolyse : aminoacides et acide glycuronique présents simultanément, sont révélables seulement après hydrolyse.

— Le dosage montre que dans les fractions formique et acétique, aminoacides et acide glycuronique sont dans un rapport équimoléculaire.

— La β-glycuronidase ne libère ni acide glycuronique ni aminoacides et les aminoacides ne sont pas dinitrophénylables avant hydrolyse acide.

Afin de préciser les relations pouvant exister entre l'acide glycuronique et les aminoacides, une fraction, la fraction formique a été chromatographiée de nouveau sur Dowex 2; l'élution est effectuée par des molarités croissantes d'acide formique; les aminoacides et l'acide glycuronique sont déterminés sur les éluats recueillis par volumes de 5 ml : ces deux substances se retrouvent dans les mêmes tubes.

— Les solutions, évaporées, sont soumises à la chromatographie sur papier avant et après hydrolyse : sur les produits non hydrolysés, aucune révélation n'est possible, tandis que sur les hydrolysats, on met en évidence une tache d'acide glycuronique et une tache d'acide glutamique.

En résumé, l'acide glycuronique de l'urine est essentiellement sous forme combinée. La solubilité dans 8 vol d'éthanol, le caractère entièrement dialysable, la non-fixation sur un échangeur de cations et l'adsorption sur un échangeur d'anions font penser à des formes de faible poids moléculaire et de caractère acide.

L'absence d'oses et d'osamines excluent l'hypothèse de fragments partiellement dégradés de mucopolysaccharides acides. Au contraire, la présence simultanée d'acide glycuronique et d'aminoacides dans les différentes fractions étudiées font penser à l'existence de glycuronoconjugués des acides glutamique et aspartique de l'urine, comme l'avaient envisagé Pollack et Eades (2).

Boulanger et Biserte (3), Plaquet (4) montrent aussi la présence d'acide glycuronique et d'aminoacides dans une fraction urinaire (fraction E) (5) fortement retenue sur amberlite IR 4 B, donc très acide. Toutefois, par électrophorèse sur papier, ils ne constatent pas une concordance parfaite entre les bandes réagissent à la ninhydrine et celles réagissant à l'oxalate d'aniline.

Les résultats que nous rapportons, permettent de penser que chez les sujets présentant une excrétion massive d'acide glycuronique, celui-ci est en grande partie lié à des aminoacides, en particulier à l'acide glutamique. Toutefois, une conclusion définitive exige l'isolement d'un tel conjugué à l'état pur.

(1) P. Cornillot, *Clinica Chim. Acta* (sous presse).
(2) R. L. Pollack et C. H. Eades, *Science*, 119, 1954, p. 510.
(3) P. Boulanger et G. Biserte, *Exposés annuels de Biochimie médicale*, 18e série, 1956, Masson, Paris.
(4) R. Plaquet, *Thèse Doctorat d'État en Pharmacie*, n° 221, Lille, 1955.
(5) P. Boulanger, G. Biserte et F. Courtot, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 34, 1952, p. 366.

(*Laboratoire de Biochimie, Faculté de Médecine, 45, rue des Saints-Pères, Paris, 6e.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Isolement d'une β_1-globuline à l'état homogène du point de vue immuno-chimique et douée d'activité en tant que plasminogène.* Note (*) de MM. **Georges Sandor** et **Jean Pelmont**, transmise par M. Jacques Tréfouël.

Le produit est obtenu à partir des euglobulines sériques par chromatographie sur colonne de diéthylaminoéthylcellulose. Son activité spécifique modeste augmente sous l'effet d'autres composants sériques à eux seuls inactifs.

Le plasminogène sérique reste associé au cours des fractionnements isoélectriques à une β_1-globuline distincte de la sidérophiline, cependant encore légèrement souillée ([1]). Pour progresser dans la voie de sa purification, nous nous sommes adressés au fractionnement sur colonne de diéthylaminoéthylcellulose.

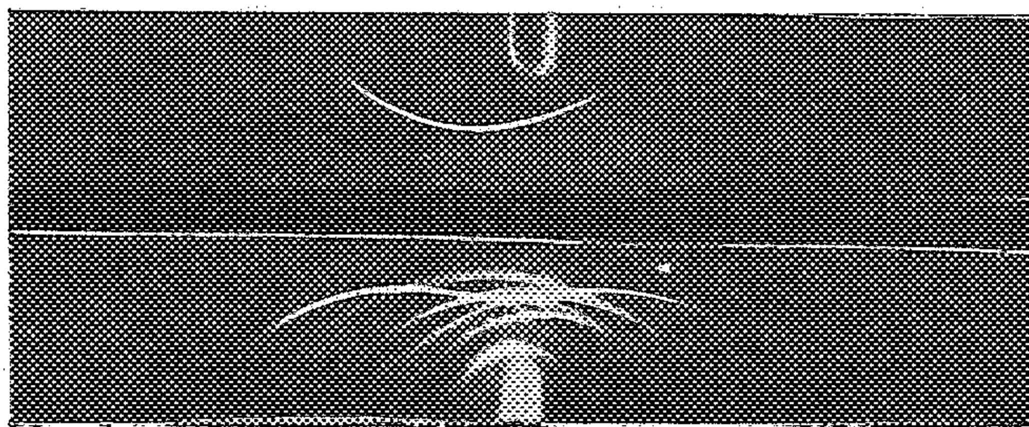
Tous nos travaux sont faits sur le sérum sanguin frais de l'Homme recueilli quelques heures après la prise du sang et fractionné aussitôt après. Les manipulations sont effectuées à + 2° C. La streptokinase est préparée selon L. R. Christensen ([2]). L'activité protéasique, évaluée en milligrammes de tyrosine libérés par milligramme d'azote plasminique, est déterminée par l'augmentation de la densité optique à 2 800 Å des eaux mères de précipitation trichloracétique de la caséine. La digestion est opérée à 40 ± 0,1° C et à pH 7,4 pendant 2 h 20 mn.

Nous décrivons dans ce qui suit le comportement des euglobulines obtenues, après dilution du sérum, à pH 5,2. Les résultats sont qualitativement semblables pour les euglobulines obtenues à pH 6,5, mais le produit final présente quelques caractères à part (*voir* plus loin). Un premier chromatogramme est tracé par gradient à volume constant passant de 0,03 M phosphate de pH 8 à environ 0,2 M phosphate de pH 5. Sept bandes émergent. Il est important de souligner pour ce qui suit que la première comprend les γ-globulines, la majeure proportion des lipoprotéides et un peu d'albumine; la quatrième est la bande active. Celle-ci est soumise à une deuxième chromatographie où elle émerge entre 0,07 M phosphate de pH 6,5 et 0,1 M phosphate de pH 6,2. Après dialyse rapide, précipitation à pH 5,3, reprise dans un peu d'eau à la neutralité, elle est lyophilisée à partir d'une solution concentrée.

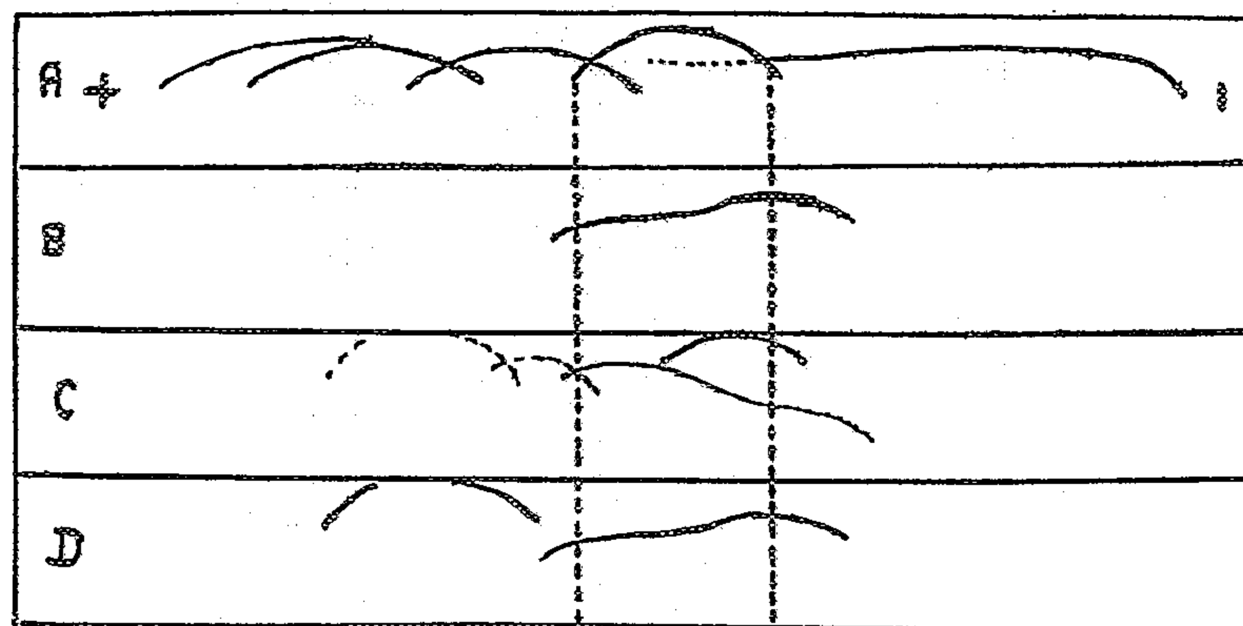
La poudre blanche, obtenue au taux de 0,3 °/₀₀ de sérum environ, est très soluble dans les solvants neutres ou faiblement alcalins. Sa teneur en azote est de 14,8 %; elle contient environ 2 % d'hexoses liés et 0,5 % de cholestérol. L'ultracentrifugation décèle un composant principal (environ 85 %) avec $s = 6{,}6$ S. L'immuno-électrophorèse ne montre qu'un seul composant (cliché). Mais il n'est pas impossible qu'une trace d'impureté

persiste ressemblant par sa position aux lipoprotéides de densité faible. Si la durée de l'immuno-électrophorèse dépasse 2 h, on obtient un trait de précipitation à arc double, le milieu des deux arcs étant au niveau du milieu du trait de la sidérophiline (*fig.* B).

Le produit, conservé à la température du laboratoire en milieu faiblement alcalin, subit une autolyse. La constante de sédimentation du pic principal



Solution à 1 %. Durée d'électrophorèse de 1 h 30 mn.



Diagrammes immuno-électrophorétiques.
Durée d'électrophorèse de 3 h 30 mn.
Les deux lignes discontinues sont tracées verticalement aux deux extrémités du trait de précipitation de la sidérophiline.

A, sérum humain; B, solution fraîche de la β_1-globuline; C, même solution, après 8 jours de conservation à la température du laboratoire; D, bande chromatographique IV dans le cas des euglobulines qui précipitent à pH 6,5.

passe de 6,6 à 5,1 S dans 24 h et après huit jours on décèle à l'immuno-électrophorèse la fragmentation du produit en quatre composants distincts (*fig.* C).

Bien que dans le cas des euglobulines obtenues à pH 6,5 la bande IV ressorte dans les mêmes conditions, la β_1-globuline est accompagnée ici d'une α_2-globuline (*fig.* D).

L'activité protéasique de nos préparations est nulle ou insignifiante avant l'action de la streptokinase. Après l'action de celle-ci, l'activité

spécifique passe à 8 environ pour les euglobulines brutes obtenues à pH 5,2 et à 11 à 15 pour la β_1-globuline pure. Si l'on ajoute au mélange de digestion non seulement la streptokinase, mais aussi une quantité faible de la bande I, l'activité spécifique de la β_1-globuline pure atteint 25 à 27; la bande I est inactive à elle seule. Le mélange entre la β_1-globuline et l'α_2-globuline obtenu à partir des euglobulines qui précipitent à pH 6,5, est pratiquement inactif (activité spécifique de l'ordre de 2). Or, K. Jacobsson ([3]) a retrouvé, précisément, l'antiplasmine sérique dans les α_2-globulines.

Les données que nous rapportons, rendent hautement probable que la β_1-globuline obtenue par nous est le plasminogèue sérique à l'état pur et natif. Le faible enrichissement et l'activité modeste s'expliquent si nous admettons qu'un proactivateur ([4]), ([5]) ou coactivateur, intimement liés aux lipoprotéides, n'existe plus qu'à l'état de traces dans nos préparations hautement purifiées. Dans ce sens plaide l'effet activant de la bande I riche en lipoprotéides et la trace de cholestérol qui persiste dans nos préparations. Quant aux préparations hautement actives décrites dans la littérature ([6]), ([7]), un problème indépendant du proactivateur se pose à leur sujet. En effet, elles ne résultent pas autant d'un processus de fractionnement que d'un processus de modification du plasminogène lui-même. Les préparations sont soumises à plusieurs reprises à l'influence de pH très bas et très élevés et deviennent de ce fait pratiquement insolubles. On ne peut donc pas savoir si leur haute activité n'est pas engendrée par cette modification.

(*) Séance du 10 avril 1961.

(1) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3069.

(2) *J. clin. Invest.*, 28, 1949, p. 163.

(3) *Scand. J. clin. lab. Invest.*, 7, 1955, Suppl. 14, p. 87.

(4) E. B. Geiger, *J. Immunol.*, 69, 1952, p. 597.

(5) S. Muellertz et M. Lassen, *Proc. Soc. exp. Biol. Med.*, 82, 1953, p. 264.

(6) L. R. Christensen et D. H. Smith Jr, *Proc. Soc. exp. Biol. Med.*, 74, 1950, p. 840.

(7) D. L. Kline, *J. biol. Chem.*, 204, 1953, p. 949.

VIROLOGIE. — *Adaptation des cultures d'organes embryonnaires de Poulet à l'étude d'un virus (virus GAL) isolé de la souche* RPL 12 *de la leucose aviaire.* Note de M. **Pierre Goube de Laforest**, présentée par M. Pierre Lépine.

Le virus GAL inoculé à des cultures organotypiques de foie, de mésonéphros, de poumon et d'intestin de poulet embryonnaire, y produit les lésions caractéristiques décrites par d'autres auteurs chez l'embryon vivant.

Le virus GAL appartient au groupe des virus « orphelins » des Gallinacés. Il fut isolé par Burmester, Sherpless et Fontes (1) aux 15e et 16e passages de la souche RPL 12 du virus de la leucose aviaire.

P. Atanasiu et coll. (2), (3) au cours d'observations analogues, ont pu isoler et purifier ce virus. Ces auteurs ont décrit les lésions qu'il produit dans le foie et la rate de poulets embryonnaires ainsi que les altérations cytopathogènes qu'il détermine dans les cellules hépatiques de l'embryon de poulet en culture histiotypique.

Il nous paraissait dès lors intéressant d'étendre à l'étude de ce virus la méthode de cultures d'organes mise au point par Et. Wolff et K. Haffen (4), (5), en raison des résultats qu'elle nous avait fournis dans le cas du virus de la variole aviaire inoculé à des explants de peau embryonnaire de poulet (Et. Wolff et P. Goube de Laforest) (6), (7).

Matériel et méthode. — Nous avons décrit en détail (7) le mode opératoire de ces expériences. Nous utilisons soit le milieu d'Et. Wolff et K. Haffen (5), (6), soit ce même milieu dans lequel une goutte de solution de Tyrode est remplacée par une goutte de sérum de cheval. L'incubation des cultures (6), (7) est prolongée pendant une nuit à 38,5°C. Les cultures sont fixées au bout de 2, 4 et parfois 5 jours.

La souche de virus GAL nous fut fournie par le Docteur Atanasiu (9). Elle provenait du 28e passage du virus GAL en culture de cellules hépatiques embryonnaires de poulet (2), (3).

Résultats. — Le virus GAL fut inoculé à des explants de foie, de mésonéphros, de poumon, d'intestin, de gonades et de rate prélevés chez des embryons de poulet de 7 jours et demi à 8 jours.

Les lésions produites par ce virus se caractérisent par des plages plus ou moins étendues de nécrose. De plus, on observe, dans un certain nombre de cellules en voie de dégénérescence, la présence de volumineuses inclusions intranucléaires très fortement basophiles. De telles inclusions se rencontrent également dans les noyaux de cellules situées en dehors de la zone nécrosée. Ce dernier point confirme les observations effectuées par P. Atanasiu chez l'embryon (8).

D'après les seuls critères morphologiques dont nous disposons actuellement, le foie et le mésonéphros se sont montrés les plus sensibles à

l'infection. C'est dans ces deux organes qu'on rencontre les zones les plus étendues de dégénérescences cellulaires. C'est aussi dans le foie et le mésonéphros que les inclusions sont les plus abondantes.

Le poumon et l'intestin peuvent également renfermer des inclusions mais en nombre beaucoup plus restreint. Elles s'observent rarement dans les cultures de gonades embryonnaires. Nous n'avons pas, jusqu'à présent, pu les mettre en évidence dans les explants de rate.

Nous avons enfin pratiqué une série de quatre passages du virus sur des cultures de foie suivant la technique préalablement décrite (7) : au quatrième passage, les coupes histologiques ont montré que l'infection se transmettait parfaitement d'une culture à l'autre.

Conclusions. — Ces résultats préliminaires montrent que le virus GAL produit, dans divers organes embryonnaires en culture organotypique, des lésions histopathologiques comparables à celles décrites par d'autres auteurs chez l'embryon inoculé. Certaines cultures de foie fixées après 2 jours montrent que les inclusions caractéristiques apparaissent dès la 48e heure qui suit l'inoculation des cultures.

Enfin, l'infection peut, dans les cultures hépatiques, se transmettre d'explant en explant pendant au moins quatre passages.

(1) B. R. Burmester, G. R. Sherpless et A. K. Fontes, *J. Nation. Cancer Inst.*, 24, 1960, p. 1143-1443.
(2) P. Atanasiu, J. Sisman et M. Wetten, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2087.
(3) P. Atanasiu et P. Lépine, *Ann. Inst. Pasteur*, 98, 1960, p. 915-919.
(4) Ét. Wolff et K. Haffen, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 439.
(5) Ét. Wolff et K. Haffen, *Texas Rep. Biol. Med.*, 10, 1952, p. 463.
(6) Ét. Wolff et P. Goube de Laforest, *Comptes rendus*, 248, 1951, p. 490.
(7) Ét. Wolff et P. Goube de Laforest, *Ann. Inst. Pasteur*, 98, 1960, p. 315-334.
(8) Communication personnelle.
(9) Service des Virus de l'Institut Pasteur, Paris.

(Laboratoire d'Embryologie expérimentale du Collège de France et du C. N. R. S., Paris.)

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — *Nouvelle méthode de dosage du facteur intrinsèque dans le suc gastrique humain.* Note de MM. **René Wolff** et **Pierre Nabet**, présentée par M. Léon Binet.

Des segments d'intestin de cobaye isolés, plongés dans un milieu contenant du suc gastrique humain et de la vitamine B_{12} radioactive, fixent celle-ci à un degré qui dépend de la teneur en facteur intrinsèque du suc gastrique. Les auteurs ont établi sur ces données une méthode de dosage biologique du facteur intrinsèque.

La propriété essentielle du facteur intrinsèque présent dans le suc gastrique d'un sujet normal est de provoquer, dans la muqueuse intestinale, la fixation de vitamine B_{12} apportée par l'alimentation.

On a montré récemment que cette réaction n'est pas liée à une spécificité d'espèce, pour ce qui concerne le Cobaye ([1]). Un segment d'iléon de cet animal est susceptible de fixer la vitamine B_{12} en présence de suc gastrique d'une espèce animale différente de la sienne, par exemple de suc gastrique humain.

Nous avions établi, d'après ces données, une méthode de dosage biologique du facteur intrinsèque dans le suc gastrique humain, en utilisant comme substrat un segment d'iléon de cobaye *in situ* ([2]), ([3]).

Dans le présent travail, nous avons opéré sur un segment d'iléon isolé et retourné en doigt de gant, afin de rendre la muqueuse plus accessible à l'oxygénation. On prélève deux segments consécutifs d'iléon, chacun d'environ 6 cm de long, en partant de la valvule iléo-cæcale. On prépare, à partir des deux segments retournés, des petits boudins, dont on remplit l'intérieur avec du liquide de Krebs-Henseleit. Après un lavage soigné, ceux-ci sont mis en contact dans des fioles coniques de 100 ml avec un mélange (8 ml) de suc gastrique et de vitamine B_{12} radioactive (0,01 μC) en milieu Krebs-Henseleit. L'atmosphère gazeuse est constituée par un mélange de $CO^2 = 5\ \%$ et $O_2 = 95\ \%$. Les fioles, soigneusement bouchées, sont ensuite agitées au thermostat à 37° pendant 1 h. Après un second lavage, on sépare les extrémités du boudin par section, et après avoir débarassé le segment d'intestin du liquide adhérent et l'avoir pesé à l'état frais, on pratique la mesure de la radioactivité au compteur à scintillation.

Tableau I.

Nombre de désintégrations par minute et pour 100 mg *de tissu frais mis en contact avec des doses croissantes de suc gastrique normal.*

σ, écart standard; t, test de Student.

Suc gastrique humain (ml).	Nombre d'expériences.	c. p. m. pour 100 mg de tissu frais (moyenne).	σ.	t.
0	26	25,2	11,5	
				—12,27
0,05	21	82,9	18,9	
				— 3,20
0,10	15	112,4	32,9	
				— 2,20
0,20	7	143,0	29,8	

On trouvera dans le tableau I les résultats statistiques obtenus avec les quantités suivantes de suc gastrique normal (en millilitres pour 8 ml de volume total) : 0, 0,05, 0,10 et 0,20. On observe une relation définie entre les doses de suc gastrique et le taux de vitamine B_{12} (^{60}Co fixé.

Au surplus, les différences entre chacune des séries sont statistiquement significatives.

D'autre part, en comparant les deux segments intestinaux contigus du même animal, on obtient pratiquement des résultats identiques, ainsi que le montre le tableau II.

TABLEAU II.

Nombre de coups par minute pour 100 mg *de tissu frais. Comparaison entre deux segments d'iléon contigus. Mélange identique de F. I. et de* $B_{12}{}^{60}Co$.

Cobaye n°	1.	2.	3.	4.	5.
Segment proximal	75	75	97	188	151
Segment distal	78	75	100	193	166

D'après ces résultats, on peut également utiliser un segment intestinal comme témoin de son congénère, en le mettant en contact avec un mélange standard. Le rapport des deux activités présente une valeur assez constante chez divers individus. Cette méthode doit donc être préférée à la précédente. Mais le nombre d'animaux sera dans les deux cas le même : cinq cobayes par dosage.

Nous avons, avec la première méthode, repris l'étude de l'activité en facteur intrinsèque de sucs gastriques, provenant de sujets normaux et de sujets atteints d'anémie pernicieuse. Les résultats ont confirmé les conclusions antérieures et ont, en plus, montré que, dans cette affection, le taux de facteur intrinsèque tombe à zéro.

Conclusions. — 1° La propriété de l'intestin isolée du cobaye de fixer la vitamine B_{12} radioactive sous l'influence de suc gastrique humain peut être utilisée pour un dosage biologique de cette activité.

2° Une étude faite avec des segments d'iléon isolés montre que la fication de B_{12} dans l'organisme dépend de la dose de suc gastrique, et qu'elle présente des variations statistiquement significatives.

3° Le comportement identique de deux segments contigus du même animal permet d'utiliser l'un des segments comme référence. La précision de la méthode de dosage s'en trouve ainsi accrue.

(1) T. H. WILSON et E. W. STRAUSS, *Amer. J. Physiol.*, 197, 1959, p. 926-928.
(2) R. WOLFF, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 3142.
(3) R. WOLFF et P. NABET, *Bull. Acad. Med.*, séance du 14 février 1961.

(Laboratoire de Chimie biologique, Faculté de Médecine, Nancy.)

A 15 h 30 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

Sur la proposition du Comité national français d'Astronomie, transmise par M. **André Danjon**, sont désignés pour faire partie de la délégation française à l'Assemblée générale que l'**Union Astronomique internationale** doit tenir à Berkeley, Californie, du 15 au 24 août 1961 :

Comme délégués munis de pouvoirs spéciaux : MM. **André Danjon**, membre de l'Académie, **Charles Fehrenbach**, **Jean Rösch**;

Comme délégués techniques : MM. **André Couder**, **Pierre Tardi**, membres de l'Académie, **Daniel Barbier**, **Jacques Blamont**, **Bernard Decaux**, **Jean Delhaye**, **Jean-François Denisse**, **Audouin Dollfus**, **Jean Dufay**, **André Gougenheim**, **Pierre Lacroute**, **Vladimir Kourganoff**, **Paul Muller**, **Fernand Nahon**, **Pierre Sémirot**, **Evry Schatzman**, **Nicolas Stoyko** ;

Comme délégués techniques adjoints : M. **Henri Andrillat**, Mme **Yvette Andrillat**, MM. **Louis Arbey**, **Charles Bertaud**, **Joseph Bigay**, Mlle **Marie Bloch**, MM. **Jacques-Émile Blum**, **André Boischot**, **Louis Boyer**, **Roger Bouigue**, **Jacques Boulon**, **Henri Camichel**, Mlle **Renée Canavaggia**, MM. **Pierre Charvin**, **Georges Courtès**, **Paul Couteau**, Mlle **Lucienne Divan**, MM. **Bernard Guinot**, **Michel Hénon**, Mme **Renée Herman**, MM. **Jean Kovalevsky**, **Marius Laffineur**, **James Lequeux**, **Jean-Louis Leroy**, **Jacques Lévy**, Mme **Marie-Thérèse Martel**, MM. **Pierre Mianes**, **Raymond Michard**, **Jean-Claude Pecker**, Mmes **Charlotte Pecker-Wimel**, **Monique Pick-Gutman**, MM. **Alfred Schmitt**, **Paul Simon**, **Michel Trellis**, **Henri van Regemorter**, **Gérard Wlérick**.

La séance est levée à 16 h 5 m.

L. B.

ERRATUMS.

(*Comptes rendus* du 20 mars 1961.)

Note présentée le 13 mars 1961, de M. *Claude Dufay*, Étude du phototropisme des Noctuides (Lépidopt.). Réactions de *Noctua pronuba* L. en présence de deux sources lumineuses de même intensité énergétique, mais de longueurs d'onde différentes :

Page 1866, 20e et 21e lignes, *au lieu de* éliminé par un filtre interférentiel pour les longueurs d'onde supérieures à 1 μ, et une cuve à eau en silice fondue pour celles inférieures à 1 μ, *lire* éliminé par un filtre interférentiel pour les longueurs d'onde inférieures à 1 μ, et une cuve à eau en silice fondue pour celles supérieures à 1 μ.

35e ligne, *au lieu de* Les individus éprouvés vont également se placer, *lire* Les individus éprouvés vont généralement se placer.

(*Comptes rendus* du 27 mars 1961.)

Note présentée le 20 mars 1961, de M. *Yaroslav de Kouchkovsky*, Sur le caractère progressif de l'inhibition de la photosynthèse par l'hydroxylamine :

Page 2028, 15e ligne, *au lieu de* de l'hydroxylamine catalasique des chloroplastes isolés, *lire* de l'hydroxylamine sur l'activité catalasique des chloroplastes isolés.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 24 AVRIL 1961.

PRÉSIDENCE DE M. LOUIS HACKSPILL.

M. le **PRÉSIDENT** informe l'Académie qu'à l'occasion de la fête du 1er mai, la prochaine séance hebdomadaire aura lieu le mercredi 3 au lieu du lundi 1er.

M. **ARNAUD DENJOY** s'exprime en ces termes.

Du 12 au 16 avril de ce mois, la ville de Syracuse, représentée par son syndic, M. Caracciolo et sa municipalité a célébré l'immortelle mémoire du plus illustre de ses fils, Archimède, mort en l'an 212 avant Jésus-Christ.

L'inspirateur et l'organisateur de ces journées remarquablement réussies, était le Professeur Renato Calapso, de l'Université de Messine.

Une centaine de mathématiciens, tous, sauf un, Européens, avaient répondu avec empressement à l'invitation de participer à ces fêtes. L'accueil offert par la ville à ses hôtes fut très généreux et plein d'agrément.

En dehors des solennités d'ouverture et de clôture honorées par les présences du Ministre ou du Secrétaire d'État de l'Instruction publique, venus de Rome, et par celle du représentant analogue du gouvernement autonome sicilien, en dehors d'un programme attrayant d'excursions et de visites aux ruines de la Syracuse antique, trois colloques avaient été organisés, prenant pour objets respectifs la Géométrie, l'Analyse et la Mécanique jointe aux mathématiques appliquées.

L'Académie avait chargé notre confrère M. Paul Montel de l'associer aux paroles qu'il devait prononcer à la cérémonie inaugurale. M. Montel n'ayant pas pu se rendre à ces fêtes, son message fut lu par Mlle Charpentier, professeur à la Faculté des Sciences de Rennes, puis traduit en italien par le Professeur Calapso. Les discours des personnalités politiques avaient ouvert la séance. Après le texte de M. Montel, je lus à mon tour une conférence préliminaire aux trois colloques, et dont le titre était : « Archimède analyste moderne ».

Dans les journées suivantes, après les séances de travail en colloques, des conférences générales furent données, M. Ehresmann, professeur à la Sorbonne, fit l'une d'elles sous le titre « Archimède dans la science moderne ».

Plus du tiers des invités étrangers étaient français. Notre correspondant M. Bouligand était l'un des nôtres. Ensuite venait la participation allemande. Il n'y eut d'utilisé comme langue que l'italien, le français et l'allemand. La conférence de M. Turski, recteur de l'Université de Varsovie, les communications de M. Sierpinski, notre Associé étranger et de M. Kuratowski, tous trois Polonais, celles des représentants tchécoslovaque et yougoslave furent faites en français.

Les congressistes ont été unanimes à juger que, grâce à la municipalité de Syracuse et particulièrement à son syndic, grâce au Professeur Calapso, la grande figure d'Archimède a été très heureusement honorée en sa ville natale, pour la première fois vingt-deux siècles après sa mort.

CORRESPONDANCE.

L'Académie est informée de la IIe **Conférence internationale de la mesure** (The second IMEKO Conference), qui aura lieu à Budapest, Hongrie, du 26 juin au 1er juillet 1961.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **Roger Heim** dépose sur le Bureau de l'Académie le volume publié par la **Fondation Singer-Polignac**, dont il est le Président, à la suite du *Colloque sur les recherches des Instituts français de sciences humaines en Asie*, tenu en octobre 1959 au siège de cette Fondation, et insiste particulièrement sur les vœux formulés à l'issue de cette réunion et concernant la réorganisation des recherches propres à ce domaine et les moyens nouveaux qu'elle exige.

M. **René Fabre** présente le *Précis de Toxicologie* qu'il vient de publier en collaboration avec M. René Truhaut (1).

La science des poisons, en évolution constante, a pris une telle ampleur dans les domaines les plus variés de l'activité humaine, que sa pratique nécessite des connaissances étendues dans les sciences physico-chimiques comme dans les sciences biologiques. Des problèmes se rapportant à la médecine légale, à l'hygiène industrielle ou urbaine, à la phytopharmacie et à la chimiothérapie se posent au toxicologue, qui ne peut leur apporter de solution satisfaisante, qu'en s'adressant à ces diverses disciplines. Ce n'est évidemment que dans un Traité que peut prendre place une documentation complète, susceptible de satisfaire tous ceux qui s'intéressent à l'un quelconque domaine de la toxicologie.

Ce Traité est d'ailleurs en cours de préparation, mais dans le Précis que nous présentons, le but a été de donner aux étudiants un Ouvrage condensant l'étude toxicologique des principaux poisons, y compris ceux qui ont

acquis leur droit de cité au cours de ces dernières années, car ils sont sûrement parmi les plus importants à connaître si l'on veut assurer une protection avisée de la santé des hommes.

M. **Pierre Lépine** s'exprime en ces termes :

J'ai l'honneur de déposer sur le Bureau de l'Académie un petit volume intitulé : *Les Virus*, qui vient de paraître dans la collection *Que sais-je* [2] ?

Conformément au but que s'est assigné cette intéressante collection, il s'agit d'un ouvrage de vulgarisation, celle-ci étant considérée à l'intention d'un public déjà averti. Aussi bien le problème des virus a-t-il été envisagé essentiellement du point de vue théorique, les chapitres traitant successivement la nature des virus, leur constitution chimique, leur mode de reproduction, les groupes naturels qu'ils constituent et le type d'immunité qu'ils peuvent provoquer. Ni les techniques virologiques proprement dites, ni les considérations médicales, vétérinaires ou phyto-pathologiques sur les maladies à virus ne pouvaient être de mise dans ce court espace. Aussi avons-nous préféré limiter l'exposé aux vues fondamentales sur les virus et aux travaux les plus récents sur leur nature.

C'est en quelque sorte une introduction à l'étude de la virologie, destinée à donner à un esprit cultivé les conceptions actuelles sur le problème général des virus. Nous souhaitons que sous cette forme condensée ce petit exposé contribue à diffuser nos connaissances sur l'un des problèmes scientifiques les plus passionnants du temps présent.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Jac. Berzelius brev*, utgivna av Kungl. Svenska Vetenskapsakademien genom H. G. Söderbaum. Supplement 3, utgivet genom Arne Holmberg.

2° J. Maymard et A. Combeau. *Effet résiduel de la submersion sur la structure du sol* (*Mise en évidence à l'aide de l'indice d'instabilité structurale de S. Henin*).

3° J. Boyer et A. Combeau. *Étude de la stabilité structurale de quelques sols ferrallitiques de République Centrafricaine.*

4° J. Forestier. *Fertilité des sols des caféières en République Centrafricaine.*

5° G. Bachelier. *Détermination biologique du pouvoir nutritif d'un sol par développement conditionné des microorganismes et dosage de l'oxygène qu'ils absorbent.*

6° Yvon Dommergues. *Influence du rayonnement infra-rouge et du rayonnement solaire sur la teneur en azote minéral et sur quelques caractéristiques biologiques des sols.*

7° Schweizerische Meteorologische Zentralanstalt, Zurich. *Klimatologie der Schweiz. C. Lufttemperatur*, von M. Schüepp.

8° *Die klimatischen Verhältnisse der Schweiz in den letzten 50 Jahren*, von Jean Lugeon, M. Schüepp und H. Uttinger.

9° Bernard Primault. *Nouveaux essais de lutte contre le gel au moyen de coiffes individuelles. — Des répercussions d'enveloppes de plastique sur le microclimat de la vigne.*

10° Jean Rieker. *Le lever du Soleil dans l'ionosphère et ses répercussions sur la propagation des ondes longues.*

11° J. C. Thams. *Ueber den Einfluss des Aufstellungsortes auf die Angaben des Kugelpyranometers Bellani.*

Il signale également plusieurs Ouvrages multicopiés :

1° École Normale Supérieure. Séminaire Henri Cartan. 12e année : 1959-1960. *Périodicité des groupes d'homotopie stables des groupes classiques, d'après Bott.* Fascicules 1 et 2. 2e édition.

2° Faculté des sciences de Paris. *Séminaire de Théorie du potentiel*, dirigé par Marcel Brelot, Gustave Choquet et Jacques Deny. 3e année : 1958-1959.

3° Id. Séminaire P. Dubreil, M.-L. Dubreil-Jacotin et C. Pisot. 13e année : 1959-1960. *Algèbre et théorie des nombres.* Fascicules 1 et 2.

4° Id. *Séminaire de mécanique analytique et de mécanique céleste*, dirigé par Maurice Janet. 3e année : 1959-1960.

5° Id. Séminaire Schwartz. 4e année : 1959-1960. *Unicité du problème de Cauchy. Division des distributions.*

(1) Deux volumes, 721 pages, Imprimerie Sèdes, 5, place de la Sorbonne. Paris.

(2) P. Lépine, *Les virus*, Collection *Que Sais-je*, Presses Universitaires de France, Paris, 1961.

ÉLECTIONS, PRÉSENTATIONS.

Par la majorité absolue des suffrages, M. **Jean Dufay** est élu Correspondant pour la section d'Astronomie, en remplacement de M. *Frederick Stratton*, décédé.

Dans la formation d'une liste de candidats à la Chaire de chimie appliquée à la science et à l'industrie nucléaires du Conservatoire national des arts et métiers, pour la première ligne, M. *Étienne Roth* obtient 40 suffrages; il y a un bulletin blanc.

Pour la seconde ligne, l'Académie constatant qu'aucune autre candidature ne s'est produite, décide à l'unanimité qu'elle présentera à M. le Ministre de l'Éducation Nationale :

En ligne unique.................. M. **Étienne Roth**.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

EMBRYOLOGIE VÉGÉTALE. — *Proarchétypes, Archétypes* et *Sous-archétypes en embryogénie*. III. *Les Sous-archétypes*. Note (*) de M. **René Souèges**.

Les Sous-archétypes doivent être considérés comme s'écartant des Archétypes par des modifications profondes relatives à l'origine et aux destinées des blastomères. Ces modifications qui apparaissent généralement dès la deuxième génération constituent des différences essentielles qui sont l'expression, à l'échelle embryonnaire, de processus de l'accélération génésique.

La deuxième catégorie des types embryonomiques qui a été distinguée est celle des *Types secondaires et dérivés*. Ils résultent de modifications que subissent les Archétypes et qui consistent dans l'apparition de caractères nouveaux, soit accidentels ou encore accessoires, autrement dit secondaires, soit fondamentaux et essentiels.

Dans ce dernier cas, qui est celui des *Sous-archétypes*, interviennent des modifications profondes dans les lois primordiales relatives à l'*origine* et aux *destinées* des blastomères. Dans le premier cas, les modifications intéressent seulement les lois qui se rapportent au *nombre* des blastomères et à leur *disposition*. Les formules qui traduisent les quatre lois embryogéniques, quand le proembryon est encore bicellulaire, sont toujours celles qui servent à définir l'Archétype.

A. Exemples de types simplement secondaires. — *a*. On peut, en premier lieu, faire état de caractères qui ressortissent à l'embryographie et qui concernent la forme générale du corps, ses dimensions, la diversité de ses parties. A cet égard, se trouvent surtout mis en cause les éléments les plus inférieurs, restant étrangers à la construction de l'embryon. Aux dépens de ces éléments, il se constitue généralement un suspenseur, dont la forme, les dimensions et la composition cellulaire peuvent offrir de grandes variations. Il peut même ne pas apparaître de suspenseur.

Se rapportant au Sous-archétype du *Capsella Bursa-pastoris* Mœnch. ou de l'*Œnothera biennis* L., on a pu ainsi distinguer divers types secondaires de développement : — 1° le suspenseur reste rudimentaire : *a*. l'hypophyse se différencie directement aux dépens de la cellule intermédiaire de la tétrade (*Œnothera*); *b*. l'hypophyse tire origine de la cellule-fille supérieure, *d*, de *m* (*Lythrum Salicaria* L.) — 2° le suspenseur est allongé, formé d'un nombre variable d'éléments superposés : *a*. il est uniquement filamenteux, l'hypophyse étant cellule-fille ou petite-fille de *m* (*Mentha viridis* L., *Veronica arvensis* L., *Plantago lanceolata* L., *Hippuris vulgaris* L.; *b*. il se compose d'un filet plus ou moins étroit et, à la base, d'une grosse vésicule haustoriale (*Capsella*).

b. Peuvent ensuite entraîner la formation de types secondaires des *différences de vitesse* dans la segmentation; elles retentissent sur la loi des nombres et sur celle des dispositions, mais ne modifient en rien la répartition des potentialités constructives. Il y a, dans ce cas, uniquement déséquilibre du dynamisme cellulaire, l'équipollence des blastomères ne dépassant pas certains stades plus ou moins avancés. Ainsi, elle ne dépasse pas la deuxième génération chez l'*Œnothera* où le proembryon reste hexacellulaire avec trois étages à la troisième génération, dodécacellulaire avec cinq étages à la quatrième génération. Chez le *Radiola linoides* Roth., le proembryon est normalement octocellulaire à la troisième génération, dodécacellulaire à la quatrième, avec toujours cinq étages.

c. Peuvent intervenir encore, les *directions des parois* de segmentation, déterminant des différenciations cellulaires plus ou moins précoces. Par exemple, chez les *Nicotiana* dont le proembryon est hexacellulaire avec quatre étages à la troisième génération et dodécacellulaire avec six étages à la quatrième, il s'établit, après séparation du dermatogène dans les octants inférieurs, une cloison nettement transversale qui isole, directement, aux dépens des quatre cellules circumaxiales, vers le bas, les initiales de l'écorce à l'extrémité radiculaire, alors que chez l'Archétype (*Hyoscyamus*) cette séparation n'a lieu qu'à la suite de deux cloisonnements, l'un transversal, amenant d'abord la séparation d'éléments homologues des initiales de l'écorce radiculaire des *Nicotiana*, l'autre, dans ces derniers éléments, oblique, déterminant la différenciation simultanée des initiales du plérome et de celles du périblème.

On peut invoquer, comme un autre exemple, la direction, tantôt péricline, tantôt anticline, des premières parois dans les octants. Dans le premier cas, il y a individualisation d'emblée des premiers éléments de dermatogène vers l'extérieur (*Capsella*); dans le deuxième cas, cette différenciation ne se produit qu'après formation de trois premières parois anticlines orientées normalement l'une par rapport à l'autre, et parallèlement aux parois méridiennes limitant les octants (*Myosurus minimus* L.).

B. Exemples de Sous-archétypes. — Les différences essentielles qui résultent de modifications profondes des deux grandes lois des origines et des destinées des blastomères trouvent leur expression, *dès la deuxième génération*, dans les tableaux récapitulatifs des lois du développement. On peut donner quatre exemples de ces types embryonomiques, élevés au rang de Sous-archétypes, caractérisés par ces différences essentielles.

a. Oxalis corniculata L. ([1]). — Ce Sous-archétype se rattache à l'Archétype du *Senecio vulgaris* L., et répond à la même formule du mégarchétype II, soit $cb = phy + icc + iec + co + s$ [Voir *in fine* la signification des lettres ([2])] Ses formes à 2, 4, 8 et 16 cellules sont identiques à celles de l'Archétype; elles s'édifient de la même manière. Mais des différences essentielles apparaissent : 1° dans l'individualisation, de très bonne heure, des initiales

de l'écorce au sommet radiculaire, par segmentation transversale des cellules intérieures, circumaxiales, tout d'abord séparées du dermatogène, au niveau de l'étage *m*; — 2° par voie de conséquence, dans la génération de la coiffe aux dépens de l'étage *n*. Les formules du développement se trouvent ainsi profondément modifiées, dès la deuxième génération : $m = phy + icc + iec$, au lieu de $m = phy + icc$ chez le *Senecio*, et $ci = co + s$ au lieu de $ci = iec + co + s$, chez le *Senecio*. Il y a différenciation accélérée, en ce sens que les initiales de l'écorce radiculaire s'éloignent et se dégagent plus tôt de la région du pôle végétatif pour entrer plus intimement dans la région constructive du pôle germinatif. Les mêmes phénomènes, relatifs à l'origine de *icc* et aux destinées de *ci*, se produisent chez une Saururacée, l'*Houttuynia cordata* Thunb., qui doit être considéré comme Sous-archétype, au même titre que l'*Oxalis*. On peut noter que, chez les *Nicotiana*, les mêmes initiales se séparent par des processus de division analogues, aux dépens de l'étage *l'* toutefois, les destinées de cet étage étant celles de l'Archétype *Hyoscyamus*.

b. Capsella Bursa-pastoris Mœnch ([3]). — Ce Sous-archétype dépend du type fondamental du *Myosurus minimus* L., relevant du mégarchétype IV défini par la formule $cb = iec + co + s$. A la deuxième génération, la tétrade est la même, filamenteuse, en A_2, mais, dès ce stade, apparaissent des différences essentielles : — 1° la cellule intermédiaire de la tétrade, *m*, donne, chez le *Capsella*, les initiales de l'écorce radiculaire, le primordium de la coiffe et une portion du suspenseur, tandis que, chez le *Myosurus*, elle produit seulement les initiales de l'écorce et le primordium de la coiffe, c'est-à-dire une hypophyse véritable. — 2° la cellule-mère de l'hypophyse qui, chez le *Capsella*, est arrière petite-fille de *m* en général, se divise par une paroi horizontale, en verre de montre, isolant d'emblée, vers le haut, les potentialités des initiales de l'écorce, tandis que, chez l'Archétype, ces potentialités ne sont séparées qu'après formation de deux nouvelles parois méridiennes, engendrant quatre quadrants hypophysaires qui se cloisonnent ensuite horizontalement. — 3° dans les octants, des parois périclines individualisent d'emblée les premiers éléments de dermatogène, individualisation qui ne se produit, chez l'Archétype, qu'après deux cloisonnements à direction anticline.

Chez l'*Œnothera biennis* L. ([4]), la cellule intermédiaire de la tétrade, *m*, se différencie directement en hypophyse ($iec + co$) et la cellule inférieure, *ci*, produit la totalité d'un suspenseur assez réduit. Cette espèce devrait ainsi être considérée comme représentant plus exactement le Sous-archétype, puisque, chez le *Capsella*, la cellule hypophysaire est arrière petite-fille de *m* et se différencie de la sorte plus tard. Mais il est difficile de ne pas tenir compte du rôle de premier type de comparaison qu'a toujours joué la Bourse-à-pasteur dans les travaux relatifs à l'embryogénie des Dicotylédones et du nombre d'espèces qui lui sont rattachées. D'autre part, l'*Œnothera* se comporte, par rapport au *Capsella*, comme un type simplement

secondaire étant donné que son proembryon reste hexacellulaire avec trois étages à la troisième génération, dodécacellulaire, avec cinq étages à la quatrième.

c. Cerinthe minor L. ([5]). — Ce Sous-archétype est subordonné au type fondamental du *Geum urbanum* L., qui relève du deuxième groupe embryogénique et du mégarchétype II défini par la formule $cb = phy + icc + iec + co + s$.

Dans ce Sous-archétype, comme dans l'Archétype, la tétrade, en B_2, et le proembryon octocellulaire sont de construction identique; les quadrants produits, à la troisième génération, par la cellule apicale, se disposent en tétraèdre et l'un d'eux, au sommet, se comporte comme cellule épiphysaire. Des différences essentielles relatives à la loi des destinées apparaissent à partir de la deuxième génération : la cellule intermédiaire de la tétrade, *m*, engendre 1/2 *phy* seulement et la cellule inférieure *ci*, $icc + iec + co + s$, tandis que, chez le *Geum*, *m* produit $phy + icc$ et *ci*, $iec + co + s$; à la troisième génération, $n = 1/2\ phy + icc$ et $n' = iec + co + s$, chez le *Cerinthe*, alors que, chez le *Geum*, $n = iec + co + s$ (en partie) et n' (en partie); à la quatrième génération, les différences s'accusent, se compliquent et ne sont pas plus démonstratives. D'une façon générale, il y a différenciation plus rapide et mieux tranchée au profit du Sous-archétype. On retrouve ces mêmes caractères chez d'autres Boragacées, par exemple chez l'*Onosma nanum* DC., le *Cynoglosum officinale* L., l'*Omphalodes linifolia* Mœnch.

d. Papaver Rhœas L. ([6]). — Ce Sous-archétype se relie à l'Archétype de l'*Hyoscyamus*, du troisième groupe embryogénique, et procède du mégarchétype V défini par la formule $cb = co + s$. La tétrade est en C_2 dans les deux types. Les différences essentielles apparaissent à la deuxième génération, dans les destinées des éléments superposés de cette tétrade : la cellule terminale *cc*, fille supérieure de la cellule apicale *ca*, engendre seulement l'épicotyle, *pvt*, et la cellule subterminale *cd*, cellule-fille inférieure de *ca*, produit $pco + phy + icc + iec$; tandis que, chez l'Archétype, *cc* donne naissance à $pvt + pco$ et *cd* à $phy + icc + iec$. A la troisième génération, celle des quadrants en deux étages, le proembryon est hexacellulaire avec quatre étages comme la tétrade, dodécacellulaire avec six étages à la quatrième génération, les quatre étages inférieurs se comportant comme chez l'Archétype.

On doit signaler tout particulièrement, parmi les différences essentielles, le mode de cloisonnement, au niveau de *cd*, des cellules circumaxiales séparées intérieurement, après individualisation du dermatogène. Ce cloisonnement par parois courbes, obliques, amène la séparation immédiate de blastomères générateurs du plérome et du périblème de la tige hypocotylée et de la racine. Avec la séparation extraordinairement précoce de la cellule épiphysaire, il y a là, à l'échelle proembryonnaire, des processus d'accélération génésique qu'il est nécessaire de souligner.

Chez le *Rœmeria violacea* Medic., les caractères embryogéniques sont identiques à ceux du *Papaver Rhœas*.

Finalement, se pose la question des rapports de subordination des Sous-archétypes avec les Archétypes. Il est difficile de les préciser. On est nécessairement conduit à supposer, d'après les progrès de la différenciation, que les premiers dépendant des seconds, en sont dérivés; mais, dans certains cas, la chose est discutable.

D'autres recherches sont indispensables. Aujourd'hui on peut affirmer que la voie est ouverte, même tracée, la méthode assurée, que le *Principe de la séparation des potentialités constructives et des potentialités sécrétrices*, qui a déjà servi à l'établissement des mégarchétypes, le *Principe des différenciations précoces des blastomères*, l'un des aspects le plus simple et le plus démonstratif de la tachygenèse, et le *Principe de la correspondance des formes* qui se succèdent à chaque période du système embryogénique proposé, apporteront des critères infaillibles pour déterminer exactement les véritables relations phylogénétiques des types embryonomiques définis par les quatre grandes lois du développement.

Le « Principe de la séparation des potentialités » découle des considérations suivantes : dans l'œuf, les potentialités sont d'abord toutes virtuelles, latentes; peu à peu, au cours de la période de maturation, elles deviennent réelles, actuelles, et se manifestent dès les premiers pas de la segmentation. On peut alors en distinguer deux catégories, celles qui assurent des fonctions de divisions et sont constructives, histogénétiques, et celles qui se cantonnent dans des fonctions de sécrétion, d'élaboration ou de remaniement de matériaux. La formation de la première paroi de segmentation est l'indice initial de leur séparation. Cette paroi est généralement transversale, perpendiculaire à la ligne des pôles, et la séparation est plus ou moins parfaite, quelquefois complète et définitive comme chez le *Sagittaria*. Mais elle peut aussi être verticale ou oblique (*Loranthus*, *Scabiosa*) mettant obstacle à la séparation et la retardant.

Les potentialités constructives obéissent à des lois dont les primordides sont les quatre grandes lois embryogéniques qui servent à définir les types embryonomiques. Elles ont toujours tendance à s'accumuler et à se condenser dans la région supérieure de l'œuf d'abord, du proembryon ensuite, et dans ce travail de condensation, offrent des différenciations plus ou moins accentuées qui traduisent une marche vers la perfection.

Les potentialités de sécrétion prennent dans le cytoplasme une place de plus en plus importante, qu'elles occupent en très grande partie par des éléments figurés, plastes ou vacuoles. Elles n'obéissent pas à des lois strictes, nettement spécifiques, dans les processus de la segmentation quand celle-ci intervient. Parfois il y a développement direct de formations haustoriales, vésiculeuses ou ramifiées, uninuclées ou plurinuclées; le plus souvent il se constitue un suspenseur de forme, de dimensions et de compo-

sition cellulaire fort variables; il y a là des différenciations non essentielles qui peuvent être invoquées pour établir des types secondaires.

Au sujet du « Principe des différenciations précoces », il est nécessaire de rappeler qu'un blastomère est dit différencié quant il est spécialisé, que sa différenciation est d'autant plus prononcée que sa spécialisation est plus étroite et que, selon une proposition universellement acceptée, « la différenciation tend toujours à l'unité de fonction ». A ce stade ultime, la différenciation est devenue une *individualisation*. Ces processus évolutifs traduisent une marche vers la perfection et permettent de considérer un type embryonomique comme plus ou moins évolué, de déterminer la catégorie à laquelle il peut être rattaché. On peut trouver un exemple de cette marche évolutive dans l'origine de l'épicotyle, en partant de la cellule apicale du proembryon bicellulaire, chez quatre espèces de Dicotylédones, chez le *Papaver Rhœas*, chez le *Geum urbanum* chez le *Senecio vulgaris*, chez le *Myosurus minimus*.

Pour ce qui est du « Principe des correspondances », on trouvera ici même ([7]), tous détails nécessaires concernant l'énoncé de ce Principe, son mode d'application et le rôle capital qu'il joue au sujet des rapports entre types embryonomiques, dans l'enchaînement des périodes successives et, par voie de conséquence, dans la marche évolutive vers la complication, plus exactement, vers la perfection des formes.

(*) Séance du 17 avril 1961.

([1]) *Comptes rendus*, 209, 1939, p. 698; *Embryogénie et Classification*, 11, 1948, p. 211.

([2]) Signification des lettres, internationalement admise :

ca, cellule apicale du proembryon bicellulaire;
cb, cellule basale du proembryon bicellulaire;
cc (ou *l*), cellule-fille supérieure de la cellule apicale;
cd (ou *l'*), cellule-fille inférieure à la cellule apicale;
ce, cellule-fille supérieure de *cc*;
cf, cellule-fille inférieure de *cc*;
cg, cellule-fille supérieure de *ce*;
ch, cellule-fille inférieure de *ce*;
ci, cellule-fille inférieure de la tétrade;
co, coiffe ou portion médiane de la coiffe;
d, cellule-fille supérieure de *m*;
e, épiphyse, cellule épiphysaire ou épicotyle;
f, cellule-fille inférieure de *m*;
h, hypophyse;
icc, initiales de la stèle de la racine;
icc', initiales de la stèle de la tige;
iec, initiales de l'écorce de la racine;
iec', initiales de l'écorce de la tige;
m, cellule intermédiaire de la tétrade;
n, cellule-fille supérieure de *ci*;
n', cellule-fille inférieure de *ci*;
o, cellule-fille supérieure de *n'*;
p, cellule-fille inférieure de *n'*;
pco, partie cotylée *sensu stricto*;
phy, partie hypocotylée;
pvt, point végétant de la tige ou épicotyle;
q, quadrants;
s, suspenseur.

([3]) *Comptes rendus*, 163, 1916, p. 158; *Ann. Sc. nat. Bot.*, 1, 1919, p. 1-28.

([4]) *Comptes rendus*, 170, 1920, p. 946; *Embryogénie et Classification*, 11, 1948, p. 36.

([5]) *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 200.

([6]) *Comptes rendus*, 183, 1926, p. 902 et 1119; *Bull. Soc. bot. Fr.*, 73, 1928, p. 452.

([7]) *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 312.

(*Laboratoire de Botanique générale de la Faculté de Pharmacie de Paris.*)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

HISTOIRE DES SCIENCES. — *Termes et notions correspondant au mot* bourgeon *dans les langues anciennes et le vocabulaire scientifique latin.* Note (*) de M[lle] **Anne-Marie Prévost**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Chez les Anciens, ce sont des mots courants, pris dans un sens figuré. Deux termes de la langue courante latine passent, de façon variable suivant les Auteurs, dans le vocabulaire scientifique latin des xvi[e] et xvii[e] siècles.

1. *Langue grecque.* — Les Grecs n'ont connu aucune difficulté dans l'appellation des bourgeons. Ils n'ont pourtant pas de mot spécial pour désigner ces productions végétales. Comme souvent en Grec un mot dont le sens général est autre, se trouve employé ici par image; ὀφθαλμός signifie œil, mais il est pris métaphoriquement pour désigner un trou noir, et particulièrement celui par où passe la rame d'un navire et, d'autre part, un bourgeon d'arbre. On le trouve ainsi dans Xénophon (1) avec un sens étendu puisque associé au mot φυτόν, plante. Théophraste l'utilise le plus souvent à propos de la Vigne (2), mais parfois plus généralement, par exemple quand il traite de la greffe (3).

2. *Langue latine.* — Les Latins disposent de deux mots principaux pour parler de bourgeons : *oculus* et *gemma.* On les trouve déjà chez Caton (4), 200 ans avant J.-C.; il semble employer toujours *oculus* pour les bourgeons de la souche du Roseau (*harundo*), cultivé pour donner des échalas à la Vigne, *gemma* pour ceux de la Vigne ou du Figuier. En cinq vers des Géorgiques, Virgile (5) les rassemble et leur joint le mot *germen.* Nous retrouverons encore ces trois termes au iv[e] siècle après J.-C. dans Palladius (6) à propos des soins à donner aux arbres et de la greffe. Mais c'est un texte de Pline (7) qui doit apporter toutes les précisions sur les distinctions à faire entre eux : *Hoc vocatur in vite gemma, cum ibi cæspitem fecit*; *ante vero quam faciat, in concavo oculus et in cacumine ipso germen.* Le bourgeon de Vigne peut donc être appelé *oculus*, *gemma* ou *germen*, suivant son état.

La difficulté de cette phrase est l'interprétation du mot *cæspes*, de sens général « terre coupée en forme de brique avec son herbe » (8), ayant plusieurs sens dérivés entre lesquels traducteurs et critiques ont choisi : *cum cæspitem fecit* est traduit par Ajasson de Gransagne (9) « lorsque le bourgeon est grand au point de former de la verdure », par Littré (10) « quand il s'est ouvert », ce qui évoque aussi de jeunes feuilles se déployant. André (11) explique ce *gemma* : « bourgeon ouvert et touffu de la Vigne ». Au contraire, Freund (12) donne ce texte comme exemple du sens méto-

nymique : « objet qui a cette forme (celle de la motte de terre coupée) : bouton, bourgeon ».

Si l'on se souvient que le bourgeon donne un seul sarment portant des feuilles espacées et que Pline emploie, pour le désigner, *palmes*, particulier à la Vigne, ou *surculus*, terme général, on écartera l'idée d'un débourrage réalisé et l'on considèrera, précisant Freund, que *cæspes* désigne ici la petite « motte » du bourgeon, saillante sur la tige défeuillée, susceptible encore d'une comparaison avec le sens originel de *gemma.*

En effet, les mots utilisés ici n'ont pas le sens unique de bourgeon. *Oculus* a pour signification principale œil; il désigne le jeune bourgeon, commençant à se former au-dessus de la feuille qui l'axille, *concavum* traduisant soit la dépression présente chez certaines plantes au-dessus de l'insertion foliaire, soit plutôt l'aisselle de la feuille, comme synonyme de *sinus. Gemma*, c'est le gros bourgeon de Vigne, tel qu'il est visible surtout après la chute des feuilles, laissant deviner entre ses écailles, comparables aux facettes d'une pierre précieuse — sens primitif de *gemma*? — la masse cotonneuse de sa bourre; c'est ce caractère d'être en saillie sur le sarment, qu'exprime *cæspes. Germen* est le bourgeon terminal de la pousse, qui va en continuer la croissance, *germinare* étant le développement d'un point végétatif. Nous traduirons : « Il est appelé chez la Vigne *gemma*, lorsqu'il a formé un bouton saillant; mais avant qu'il le fasse, dans l'aisselle, il est appelé *oculus* et au sommet même, bourgeon terminal ». Pline, dans les livres 16 et 17 utilise 20 fois *gemma*, 20 fois *oculus*, 6 fois *germen*, confirmant les sens indiqués à propos de plantes autres que la Vigne.

3. *Langue scientifique latine des* XVIe, XVIIe *et* XVIIIe *siècles.* — Voilà donc le vocabulaire que l'Antiquité transmet, au XVIe siècle, à la science naissante qui parle latin. *Oculus* et *gemma* sont peut-être mots de la langue courante, car les botanistes ne les citent pas dans leurs Index des noms latins; ils ne les utilisent pas dans leurs descriptions où les bourgeons passent inaperçus. Dodonæus ([13]) énumère les « parties des plantes », parties qui sont ou perpétuelles ou annuelles. Parmi 19 termes cités, ne figure ni *gemma* ni *oculus.* On ne les trouve pas dans les descriptions de la Vigne ou des arbres à bourgeons remarquables, mais seulement à propos de l'Onguent de Peuplier, fait de ce qu'on appelle *Oculos Populi* ou *Gemmam Populi.*

Chez Fuchsius ([14]) au contraire, *oculus* et *gemma* ont valeur botanique et figurent à son lexique (*Explicatio vocum difficilium*). Il ne les différencie guère : *Gemma in vite idem est quod oculus*, « *gemma* chez la Vigne est la même chose que *oculus* » et plus loin : *Oculus gemmula illa in herbarum surculis... dicitur.* « On nomme *oculus* cette petite *gemma* qu'on trouve sur les pousses des herbes ». Il n'y a guère que différence de taille; les botanistes ne marquent pas d'intérêt pour les bourgeons.

C'est dans la seconde moitié du XVIIe siècle, au moment où se construit vraiment la science avec ses aspects divers, que la notion va prendre une valeur essentielle. Anatomiste, Malpighi ([15]) consacre un chapitre entier (*De gemmis*) à une étude des bourgeons qui demeure classique; *oculus* est employé accessoirement (*gemma seu oculus*); *gemma* est appliqué également au bourgeon de la plantule, qu'on nomme aujourd'hui gemmule. Chez un physiologiste comme Camerarius ([16]) sont mis en parallèle avec la génération par semence les « moyens particuliers et secondaires » de propagation par les bourgeons (*gemma*) des arbres et les bulbes des herbes. Chez un systématicien comme Raius, *gemma* paraît non seulement dans la description de la plantule (*folia seminalia, radicula* et *gemma*) ([17]), mais surtout à propos de la subdivision des plantes en Arbres (qui ont des bourgeons) et Herbes (qui n'en ont pas) ([18]). Il est donc d'autant plus étonnant de ne pas même rencontrer *gemma* chez Tournefort ([19]) dans le lexique de ses *Institutiones : (Explicatio quarundam vocum)*.

Pour Linné, dans le *Systema Naturæ*, fondé sur les organes sexuels, le terme *gemma* n'apparaît pas. Dans la *Philosophia Botanica* ([20]) il est employé pour différencier entre les *Plantæ* : Herbacées, Arbrisseaux et Arbres, et parce qu'il constitue avec *bulbus* une des deux formes d'« hybernacles ».

On voit donc que l'idée contenue dans les termes s'enrichit avec le développement de la science, mais n'est pas vraiment la même pour les divers savants.

(*) Séance du 17 avril 1961.

(1) XÉNOPHON, *Oeconomicus*, XIX, 10.

(2), (3) THÉOPHRASTE, *Historia Plantarum*, IV, 14, 6; *De Causis Plantarum*, I, 6, 1.

(4) CATON, *De re rustica*, VI, environ 200 ans avant J.-C.

(5) VIRGILE, *Géorgiques*, II, 73-77.

(6) PALLADIUS, *De de rustica*, environ 350 ans après J.-C.

(7) PLINE, *Histoire Naturelle*, 17, 153.

(8) FESTUS, *De Verborum significatione*, 35, environ 250 ans après J.-C.

(9) AJASSON DE GRANSAGNE, Traduction de l'*Histoire Naturelle* de Pline l'Ancien, Panckoucke, Paris, 1831.

(10) E. LITTRÉ, Traduction de l'*Histoire Naturelle* de Pline, Firmin Didot, Paris, 1860.

(11) J. ANDRÉ, *Lexique des termes de Botanique en Latin*, Paris, 1956.

(12) FREUND, *Grand dictionnaire de la Langue latine*, traduction Theil.

(13) R. DODONÆUS, *Stirpium Historiæ Pemptades Sex*, 1583.

(14) L. FUCHSIUS, *De Historia Stirpium commentarii insignes*, 1542.

(15) MALPIGHI, *Anatomes Plantarum Idea*, 1671, p. 6; *Anatome Plantarum*, 1675, p. 22 et 78.

(16) CAMERARIUS, *Epistola de Sexu Plantarum*, 1694.

(17), (18) RAIUS, *Methodus Plantarum Nova*, 1682, p. 8; *Præfatio ad Lectorem*, p. 9.

(19) TOURNEFORT, *Institutiones Rei Herbariæ*, 1700.

(20) LINNÉ, *Systema Naturæ*, 1735; *Philosophia Botanica*, 1751, p. 37 et 50.

(*Laboratoire de Botanique de la Sorbonne.*)

THÉORIE DES GROUPES. — *Structure des demi-groupes dont le treillis des sous-demi-groupes est distributif.* Note (*) de M. **Michel Ego**, présentée par M. Jean Leray.

O. Ore a caractérisé les groupes G ayant le treillis $\mathfrak{T}$(G) de leurs sous-groupes distributifs [1]. Nous résumons ici les résultats que nous avons obtenus sur la structure des demi-groupes D tels que le treillis T (D) de leurs sous-demi-groupes soit distributif [2].

On sait que dans un treillis $\mathfrak{T}$, deux éléments A et B sont dits former un « couple distributif » si, pour tout élément C de $\mathfrak{T}$, on a

$$C \wedge (A \vee B) = (C \wedge A) \vee (C \wedge B),$$

$\wedge$ et $\vee$ étant inf. et sup. du treillis $\mathfrak{T}$. Dans T (D), $\wedge$ est l'intersection $\cap$ des ensembles, $\vee$ est différent de la réunion $\cup$ des ensembles.

Théorème 1. — *Un couple* A, B *d'éléments de* T (D) *est distributif si et seulement si tout élément c de* $A \vee B$ *qui n'est ni dans* A *ni dans* B ($c \in A \vee B - A \cup B$) *satisfait à :*

1° *c engendre un groupe cyclique fini;*

2° *il existe deux entiers m et n premiers entre eux tels que* $c^n \in A$ *et* $c^m \in B$.

Théorème 2. — *Si* T (D) *est distributif :*

1° D *est avec torsion;*

2° *La période de tout sous-demi-groupe cyclique commence à un rang inférieur ou égal à* 5.

Considérons alors un groupe G; si T (G) est distributif, G est avec torsion. Mais si G est avec torsion, ses sous-demi-groupes sont ses sous-groupes : on est ramené à l'étude des groupes G avec torsion pour lesquels le treillis $\mathfrak{T}$(G) est distributif. En utilisant le résultat de O. Ore, on a :

Théorème 3. — *La condition nécessaire et suffisante pour que* T (G) *soit distributif est que :*

1° G *soit avec torsion;*

2° G *soit localement cyclique.*

Revenant au cas d'un demi-groupe D, nous démontrons :

Théorème 4. — T (D) *est distributif si et seulement si, pour tout couple d'éléments a et b de* D, *on a l'une des trois possibilités :*

1° *ab est une puissance de a;*

2° *ab est une puissance de b;*

3° *ab n'est ni puissance de a ni puissance de b, mais ab engendre un groupe cyclique fini et il existe deux entiers m et n premiers entre eux tels que* $(ab)^n$ *est puissance de a et* $(ab)^m$ *est puissance de b.*

THÉORÈME 5. — *Un demi-groupe cyclique* D *a son treillis* T (D) *distributif si et seulement si :*

1° D *est fini;*

2° *Sa période commence à un rang inférieur ou égal à* 5.

Introduisons alors dans D la relation d'équivalence $\mathcal{R}$ définie par $a \equiv b$ ($\mathcal{R}$) si et seulement s'il existe deux entiers m et n tels que $a^m = b^n$ (3).

$\mathcal{R}$ décompose D en classes appelées fuseaux; chaque fuseau contient au plus un idempotent et ici un au moins puisque D est avec torsion. Nous noterons F_e le fuseau qui contient l'idempotent e. A chaque idempotent e est associé un groupe maximal Γ_e d'élément-unité e qui, puisque D est avec torsion, est tout entier dans F_e qui n'est pas autre chose que le radical $\rho(\Gamma_e)$.

On démontre successivement que les fuseaux sont des sous-demi-groupes, que Γ_e est idéal du demi-groupe F_e, que le produit ef de deux idempotents e et f est égal à l'un d'eux et que le complexe produit $F_e F_f$ est contenu dans F_{ef}. On a donc :

THÉORÈME 6. — *Si* T (D) *est distributif, l'ensemble* I *des idempotents de* D *est un sous-demi-groupe, image homomorphe de* D *par l'application qui associe à chaque élément l'idempotent du fuseau auquel cet élément appartient.*

Utilisant le langage de Clifford (4) nous dirons :

D *est bande* I *d'homogroupes unipotents à savoir de ses fuseaux.*

La structure d'un fuseau est précisée par le :

THÉORÈME 7. — *Un demi-groupe unipotent* D *a son treillis* T (D) *distributif si et seulement si :*

1° D *est un homogroupe avec torsion;*

2° *son groupe idéal* G *est localement cyclique;*

3° *pour tout couple* A, B $\in$ T (D), *on a*

$$A \vee B = A \cup B \cup A'B' \quad \textit{avec} \quad A' = A \cap G \quad \textit{et} \quad B' = B \cap G.$$

On a alors le théorème général :

THÉORÈME 8. — *Pour un demi-groupe* D *le treillis* T (D) *est distributif si et seulement si :*

1° D *est bande* I *d'homogroupes unipotents, les fuseaux;*

2° *chaque fuseau vérifie les conditions* 1°, 2°, 3°, *du théorème* 7;

3° $A \vee B = A \cup B$ *pour tout couple de sous demi-groupes* A *et* B *appartenant à des fuseaux différents.*

Le théorème suivant concerne les demi-groupes unipotents; on en déduit (théorème 10) une caractérisation des demi-groupes dont le treillis des sous-demi-groupes est distributif par des propriétés ne faisant intervenir que la multiplication des éléments.

THÉORÈME 9. — *Un demi-groupe unipotent* D *a son treillis* T (D) *distributif si et seulement si :*

1° D *est un homogroupe avec torsion;*

2° *son groupe-idéal* G *est localement cyclique;*

3° *tout élément de* $D - G$ *est puissance d'un élément de* $D - D^2$;

4° $D^3 = G$;

5° *pour tout couple* a, $b \in D - D^2$ *tel que* $ab \in D - G$, *on a :*

soit 1° $ab = \alpha^2$; $\alpha^3 \in G$;

soit 2° $ab = \alpha^2$ et $\forall n \geqq 3 : a^n = b^n$;

soit 3° $ab = \alpha^2$; $\alpha^3 = \beta^4$; $\alpha^4 = \alpha^5 = e = \beta^5 = \beta^6$;

soit 4° $ab = a^3$, b^3, a^4 ou b^4.

α désignent l'un des éléments a et b, β l'autre.

THÉORÈME 10. — *Un demi-groupe* D *a son treillis* T (D) *distributif si et seulement si :*

1° D *est bande d'homogroupes unipotents, les fuseaux;*

2° *chaque fuseau* F_e *vérifie les conditions du théorème* 9;

3° *pour tout couple* $e, f \in I$, *ef est égal à e ou à f* (soit par exemple : $ef = e$);

4° *pour tout* $a \in F_e$ *et pour tout* $b \in F_f$ *tels que* $ab \in \Gamma_e$, $ab = ae$;

5° *pour tout* $a \in F_e - F_e^2$ *et pour tout* $b \in F_f$ *tels que* $ab \in F_e - \Gamma_e$ *on a :*

soit 1° $ab = a^2$; $a^3 \in \Gamma_e$;

soit 2° $ab = a$, a^3 ou a^4.

Remarque 1. — Les demi-groupes D sont munis des homomorphismes canoniques suivants : Appelant e_a l'idempotent de (a) pour tout $a \in D$ l'application $a \to a e_a$ est un homomorphisme de D sur

$$D^* = \bigcup_{e \in I} \Gamma_e,$$

l'application $ae_a \to e_a$ est un homomorphisme de D^* sur I et l'application $a \to e_a$ est l'homorphisme signalé au théorème 6.

Remarque 2. — Par des méthodes analogues on montre que les demi-groupes localement cycliques sont de l'un des trois types suivants :

1° Groupe localement cyclique avec torsion;

2° Demi-groupe cyclique fini avec un terme irrégulier;

3° Demi-groupe cyclique fini d'ordre impair avec deux termes irréguliers.

(*) Séance du 17 avril 1961.

(1) *Voir*, par exemple, M. SUZUKI, *Ergeb. der Math.*, 10, 1956, p. 4.

(2) L'étude complète paraîtra au *Bulletin de la Société mathématique de France.*

(3) *Voir*, par exemple, P. DUBREIL, *Séminaire d'algèbre et théorie des nombres*, Paris, mars 1961.

(4) *Voir* A. H. CLIFFORD, *Proc. Amer. Math. Soc.*, 5, 1954, p. 499-504.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la définition des séries de base de polynomes.* Note (*) de M. **Maurice Falgas**, présentée par M. Paul Montel.

3. Relation entre la définition précédente des séries de base et les définitions données antérieurement. — *a. Les séries de base définies par MM. R. C. Buck et R. P. Boas.* — La définition est contenue dans la suivante :

X_0 est un domaine connexe de la sphère de Riemann contenant le point à l'infini et limité par un nombre fini de courbes fermées deux à deux extérieures. X est un voisinage ouvert de X_0 et D un autre domaine borné que nous supposerons simplement connexe.

$(x, z) \to K(x, z)$ est une fonction holomorphe en (x, z) dans $X \times D$ admettant un développement convergent au sens de la convergence compacte dans $X \times D$ de la forme

$$K(x, z) = \sum_{m=0}^{\infty} \varphi_m(x) q_m(z), \tag{3}$$

où les q_m sont des polynomes formant une base de $\mathfrak{T}$, les φ_m des fonctions holomorphes dans X.

Γ est un espace de fonctions localement holomorphes sur $\complement X_0$ à valeurs dans C et $\mathcal{H}$ est l'ensemble des fonctions f définies par

$$f(z) = \frac{1}{2i\pi} \int_L \gamma(x) K(x, z)\, dx \qquad (\gamma \in \Gamma)$$

(L est un contour rectifiable formé par un nombre fini de courbes fermées, parcouru dans le sens direct, ayant en son intérieur l'ensemble $\complement X$ et en son extérieur tous les points singuliers de γ).

Alors la série $\sum_{m=0}^{\infty} A_m q_m$ définie par

$$A_m = \frac{1}{2i\pi} \int_L \gamma(x) \varphi_m(x)\, dx$$

est la série de base de f associée à γ.

Nous pouvons munir Γ de la topologie suivante : Soit V_n une suite de voisinages ouverts de $\complement X_0$ dont l'intersection est $\complement X_0$. Soit Γ_n l'ensemble des fonctions holomorphes dans V_n, muni de la topologie de la convergence compacte. Γ topologique est la limite inductive des Γ_n. Dans ces conditions il est facile de vérifier que les applications u et v sont continues et, d'autre part, si l'on prend pour Π l'espace engendré par les γ de la forme

$$x \to \frac{1}{x_0 - x} \qquad (x_0 \in X_0),$$

on voit que

$$\theta v_0 = u_0.$$

b. Les séries de base définies par M. Whittaker. — Soit f une fonction holomorphe dans un voisinage de l'origine et f_n le polynome obtenu en arrêtant le développement de Mac-Laurin de f au terme de degré $n-1$ et posons

$$\sigma_n = f - f_n \quad \text{si} \quad n > 1, \qquad \sigma_1 = f.$$

Soit $\mathcal{H}$ l'espace vectoriel engendré par $\{f_1, f_2, \ldots\}$. Soit Λ l'ensemble des suites $\lambda = (\lambda_n)$ vérifiant

$$n \geq \lambda_n > 0, \qquad \lim \lambda_n = \infty.$$

Enfin, soit $V(\lambda)$ l'enveloppe convexe équilibrée de l'ensemble $\{\lambda_1\sigma_1, \lambda_2\sigma_2, \ldots\}$. Les ensembles $V(\lambda)$ sont absorbants dans $\mathcal{H}$ et définissent une topologie localement convexe séparée sur $\mathcal{H}$. On peut montrer de plus que si h est une application linéaire de $\mathcal{H}$ dans un espace vectoriel localement convexe quelconque, pour que h soit continue, il faut et il suffit que $\lim\limits_{n\to\infty} h(\sigma_n) = 0$.

Nous pouvons alors définir un système de séries de base en prenant à la fois pour $\mathcal{H}$ et pour Γ l'espace qu'on vient de définir et à la fois pour Π et pour $\mathcal{H}$ le sous-espace de $\mathcal{T}$ engendré par les f_n. On prendra pour u l'application identique de $\mathcal{H}$ sur lui-même et pour v_0 l'application de Π dans S_Q définie par la décomposition unique

$$z^n = \sum_{m=0}^{\infty} \pi_{nm} q_m(z)$$

(où pour n donné $\pi_{nm} = 0$, sauf pour un nombre fini de valeurs de m). On a

THÉORÈME 2. — *Les deux propositions suivantes sont équivalentes :*

f admet une série de base au sens de M. Whittaker.

$\mathcal{H}$, Γ, Π, $\mathcal{H}_Q$, u, v_0 étant les espaces et applications définis plus haut, toute fonction de $\mathcal{H}$ admet une série de base.

4. QUELQUES REMARQUES SUR LES SYSTÈMES DE SÉRIES DE BASE. — Étant donné un ensemble localement compact N et $(\mu) = (\mu_\alpha)$ $(\alpha \in A)$ une famille dénombrable de mesures sur N, nous désignons par $\mathcal{L}^p(\mu)$ l'espace vectoriel des fonctions définies sur N à valeurs dans C, intégrables pour la famille (μ). Dans le théorème qui suit, N est l'ensemble des entiers naturels muni de la topologie discrète.

THÉORÈME 3. — *Si Γ est localement convexe métrisable séparé, s'il existe dans Γ une partie totale dénombrable, on peut sans changer les séries de base associées à chaque fonction de $\mathcal{H}$ remplacer Γ par un ensemble $\mathcal{L}^p_{(\mu)}$ de*

fonctions définies sur N. *Il existe alors une suite* (h_n) *d'éléments de* $\mathcal{H}$ *telle que la fonction* $f \in \mathcal{H}$ *associée à* λ *soit*

$$f = \sum_{n=0}^{\infty} \lambda(n)\, h_n$$

(la série étant convergente dans $\mathcal{H}$*).*

De plus, pour chaque m, il existe une suite (π_{nm}) $(n = 0, 1, \ldots)$ *telle que le coefficient* A_m *de la série de base de f associée à* $\lambda \in \mathcal{L}^p_{(\mu)}$ *soit*

$$A_m = \sum_{m=0}^{\infty} \lambda(n)\, \pi_{nm}$$

(cette série étant convergente).

Ce théorème montre que, dans des conditions assez larges, on peut définir des séries de base par une méthode analogue à celle utilisée par M. Whittaker.

THÉORÈME 4. — *Si* Γ *et* $\mathcal{H}$ *sont des espaces de Fréchet ainsi que* E, *si* $\mathcal{I}$ *désigne l'application identique de* E *sur lui-même, si l'on a défini un système de séries de base relatif à* Q *au moyen de* Γ, $\mathcal{H}$, *u*, *v* *et de la partie* $\mathcal{K}$ *de* S_Q, *alors on peut définir un système de séries de base au moyen de* $\Gamma \hat{\otimes}_\pi E$, $\mathcal{H} \hat{\otimes}_\pi E$, $u \otimes \mathcal{I}$, $v \otimes \mathcal{I}$ *et de la partie* $\mathcal{K} \otimes E$ *de* $S_Q(E)$.

(*) Séance du 10 avril 1961.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Inégalités pour des valeurs propres consécutives de systèmes vibrants inhomogènes, allant « en sens inverse » de celles de Pólya-Schiffer et de Weyl.* Note (*) de M. **Joseph Hersch**, présentée par M. Paul Montel.

Une Note précédente ([1]) définissait la « trace inverse de Rayleigh » TRinv $[L_n]$ d'un espace linéaire L_n, et établissait, grâce à cette notion, des inégalités dont celles de Polya-Schiffer ([2]) et celles de Weyl ([3]) sont des cas particuliers. La présente Note établit, à l'aide de cette même notion, des inégalités « en sens inverse » qui, dans deux cas, sont simplement complémentaires des précédentes.

1. Nous considérons, dans une région de dimension quelconque, l'équation $\mathfrak{L}[u]-\lambda\rho\,(x, y, \ldots)\,u=0$ avec certaines conditions fixes sur la frontière, et la densité de masse $\rho\geqq 0$; $B^{(\rho)}(\varphi, \varphi)\equiv\int\rho\varphi^2\,d\tau$; $\mathfrak{L}$ est un opérateur linéaire self-adjoint, induisant une métrique $A(\varphi, \varphi)\equiv\int\varphi\mathfrak{L}[\varphi]\,d\tau$ définie positive. Le quotient de Rayleigh est $R^{(\rho)}[\varphi]=A(\varphi, \varphi)/B^{(\rho)}(\varphi, \varphi)$.

Si L_n est un espace linéaire à n dimensions, nous avons défini ([1])

$$\text{TRinv}[L_n]=\frac{1}{R[\varphi_1]}+\frac{1}{R[\varphi_2]}+\ldots+\frac{1}{R[\varphi_n]}, \tag{1}$$

où $\varphi_1, \varphi_2, \ldots, \varphi_n$ sont n fonctions choisies dans L_n, orthogonales deux à deux *dans la métrique* A : $A(\varphi_i, \varphi_j)\equiv\int\varphi_i\mathfrak{L}[\varphi_j]\,d\tau=0$ pour $i\neq j$. Cette définition est *indépendante du choix des* φ_i, car TRinv $[L_n]$ n'est autre que la *trace* de la matrice induite par la forme B dans L_n munie de la métrique A. Appelons $\lambda_1\leqq\lambda_2\leqq\lambda_3\leqq\ldots$ les valeurs propres (le début du spectre est supposé discret), $u_1, u_2, u_3, \ldots$ les fonctions propres correspondantes;

$$\frac{1}{\lambda_1}+\frac{1}{\lambda_2}+\ldots+\frac{1}{\lambda_n}=\text{Max}_{\text{choix de } L_n}\,\text{TRinv}[L_n], \tag{2}$$

$$\sum_{k+1}^{k+n}\frac{1}{\lambda_i}=\text{Max}_{\text{choix de } L_n \text{ A-orthogonal à } u_1, \ldots, u_k}\,\text{TRinv}[L_n]. \tag{3}$$

A l'aide de ces relations, nous obtenions les inégalités

$$\sum_{k_1+\ldots+k_N+1}^{k_1+\ldots+k_N+n}\frac{1}{\lambda_i^{(\rho_1+\ldots+\rho_N)}}\leqq\sum_{k_1+1}^{k_1+n}\frac{1}{\lambda_i^{(\rho_1)}}+\ldots+\sum_{k_N+1}^{k_N+n}\frac{1}{\lambda_i^{(\rho_N)}}, \tag{4}$$

qui généralisent celles de Polya-Schiffer (cas $N=2$ et $k_1=k_2=0$) et celles de Weyl (cas $n=1$).

2. *Inégalités « en sens inverse ».* — Quels que soient les entiers $k\geqq 0$, $n_1\geqq 1, \ldots, n_N\geqq 1$,

$$\sum_{k+1}^{k+n_1}\frac{1}{\lambda_i^{(\rho_1)}}+\ldots+\sum_{k+1}^{k+n_N}\frac{1}{\lambda_i^{(\rho_N)}}\leqq\sum_{k+1}^{k+n_1+\ldots+n_N}\frac{1}{\lambda_i^{(\rho_1+\ldots+\rho_N)}}. \tag{5}$$

Démonstration. — Pour chaque j ($1 \leqq j \leqq N$), il existe dans l'espace linéaire $L(u_1^{(\rho_j)}, u_2^{(\rho_j)}, \ldots, u_{k+n_j}^{(\rho_j)})$ un sous-espace linéaire $L^{(j)}$ à n_j dimensions A-orthogonal à $u_1^{(\rho_1+\ldots+\rho_N)}, \ldots, u_k^{(\rho_1+\ldots+\rho_N)}$. L'espace $L^{(1)} + \ldots + L^{(N)}$ a *au plus* $n_1 + \ldots + n_N$ dimensions, donc

$$\sum_{i=k+1}^{k+n_1+\ldots+n_N} \frac{1}{\lambda_i^{(\rho_1+\ldots+\rho_N)}} \geqq \mathrm{TRinv}^{(\rho_1+\ldots+\rho_N)}[L^{(1)}+\ldots+L^{(N)}]$$

$$= \sum_{j=1}^{N} \mathrm{TRinv}^{(\rho_j)}[L^{(1)}+\ldots+L^{(N)}] \geqq \sum_{j=1}^{N} \mathrm{TRinv}^{(\rho_j)}[L^{(j)}] \geqq \sum_{j=1}^{N} \sum_{i=k+1}^{k+n_j} \frac{1}{\lambda_i^{(\rho_j)}},$$

C. Q. F. D.

3. Posons, dans (4) et (5), tous les $k = 0$ et tous les $n = \infty$; nous obtenons

$$\sum_1^{\infty} \frac{1}{\lambda_i^{(\rho_1+\ldots+\rho_N)}} = \sum_1^{\infty} \frac{1}{\lambda_i^{(\rho_1)}} + \ldots + \sum_1^{\infty} \frac{1}{\lambda_i^{(\rho_N)}}. \tag{6}$$

Explication : $\sum_1^{\infty} \lambda_i^{-1}$ n'est autre (en l'absence d'un spectre continu) que la « trace complète » de la forme $B(\varphi, \varphi) \equiv \int \rho \varphi^2 \, d\tau$ dans la métrique $A(\varphi, \varphi) \equiv \int \varphi \, L[\varphi] \, d\tau$; ici

$$B = B_1 + \ldots + B_N, \qquad \text{trace } B = \text{trace } B_1 + \ldots + \text{trace } B_N.$$

4. *Deux complémentarités.* — L'inégalité (5), écrite avec $k = 0$, est exactement complémentaire [équivalente en vertu de (6)] à l'inégalité (4) écrite avec $n = \infty$ et $k_1 = n_1, \ldots, k_N = n_N$. D'autre part, (5) avec $n_1 = n_2 = \ldots = n_N = \infty$ est exactement complémentaire à (4) avec $k_1 = k_2 = \ldots = k_N = 0$ et $n = k$. (En réalité, ces deux cas particuliers sont à l'origine de la présente Note.)

5. *Problèmes où la fonction de Green* $g(P, Q)$ *reste partout finie.* — (Outre les conditions aux limites, cette fonction satisfait $\mathfrak{L}_P[g(P, Q)] = \delta_Q$, mesure de Dirac.)

5.1. Cas d'*une* masse ponctuelle m au point Q :

$$\rho = m\,\delta_Q; \qquad u_1(P) = g(P, Q); \qquad \lambda_1 = \frac{1}{m g(Q, Q)}; \qquad \lambda_2 = \lambda_3 = \ldots = +\infty.$$

5.2. Cas de N masses ponctuelles :

$$\rho = \rho_1 + \ldots + \rho_N; \qquad \lambda_{N+1} = \lambda_{N+2} = \ldots = +\infty;$$

en vertu de (6) :

$$\sum_{i=1}^{N} \frac{1}{\lambda_i^{(\rho_1+\ldots+\rho_N)}} = \sum_{j=1}^{N} \frac{1}{\lambda_1^{(\rho_j)}} = \sum_{j=1}^{N} m_j g(Q_j, Q_j). \tag{7}$$

Remarque. — On a l'égalité dans (5) avec $k = 0$, pourvu que chaque masse ρ_j soit concentrée en n_j points au plus [*cf.* (6)].

5.3. Cas limite d'une masse répartie : $N \to \infty$, $m_j \to 0$:

$$\sum_{l=1}^{\infty} \frac{1}{\lambda_l^{(\rho)}} = \int \rho(Q) g(Q, Q)\, d\tau_Q. \tag{8}$$

Cette relation connue est aussi une conséquence du théorème de Mercer (4); nous en avons ici une interprétation simple.

6. D'autres inégalités reposent sur des propriétés extrémales de sommes de valeurs propres non consécutives; nous n'en indiquons ici qu'un *exemple* :

$$\frac{1}{\lambda_1} + \frac{1}{\lambda_3} = \mathrm{Max}_{\text{choix de } L_2 \text{ A-orthogonal à un } L_1 \subset L(u_1, u_2)} \mathrm{TRinv}[L_2]; \tag{9}$$

$$\frac{1}{\lambda_2^{(\rho_1+\rho_2)}} \leq \frac{1}{\lambda_1^{(\rho_1)}} + \frac{1}{\lambda_2^{(\rho_2)}} \leq \frac{1}{\lambda_1^{(\rho_1+\rho_2)}} + \frac{1}{\lambda_3^{(\rho_1+\rho_2)}}. \tag{10}$$

L'inégalité de gauche [cas particulier de (4)] est de Weyl; démontrons celle de droite : $L(u_1^{(\rho_1+\rho_2)}, u_2^{(\rho_1+\rho_2)})$ contient un L_1 A-orthogonal à $u_1^{(\rho_1)}$; $L(u_1^{(\rho_2)}, u_2^{(\rho_2)})$ contient un $\tilde{L}_1$ A-orthogonal à L_1; $L(u_1^{(\rho_1)}, \tilde{L}_1)$ est A-orthogonal à $L_1 \subset L(u_1^{(\rho_1+\rho_2)}, u_2^{(\rho_1+\rho_2)})$, donc par (9) :

$$\begin{aligned} \frac{1}{\lambda_1^{(\rho_1+\rho_2)}} + \frac{1}{\lambda_3^{(\rho_1+\rho_2)}} &\geqq \mathrm{TRinv}^{(\rho_1+\rho_2)}[L(u_1^{(\rho_1)}, \tilde{L}_1)] \\ &\geqq \mathrm{TRinv}^{(\rho_1)}[u_1^{(\rho_1)}] + \mathrm{TRinv}^{(\rho_2)}[\tilde{L}_1] \geqq \frac{1}{\lambda_1^{(\rho_1)}} + \frac{1}{\lambda_2^{(\rho_2)}}. \end{aligned}$$

7. Quatre cas particuliers simples illustrent les questions étudiées : (*a*) masses ponctuelles; (*b*) $\rho_2 \equiv 0$; (*c*) ρ_1 et ρ_2 proportionnelles; (*d*) ρ_1 et ρ_2 sur des systèmes indépendants.

(*) Séance du 17 avril 1961.

(1) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1714.

(2) G. Pólya et M. Schiffer, *J. Analyse Math.*, 3 (2e partie), 1953-1954, p. 245-345, notamment p. 286-290.

(3) H. Weyl, *Math. Ann.*, 71, 1912, p. 441-479, notamment p. 445; *voir* aussi J. Hersch, *Propriétés de convexité du type de Weyl pour des problèmes de vibration ou d'équilibre*, à paraître dans *Z. A. M. P.*

(4) R. Courant et D. Hilbert, *Methoden der mathematischen Physik*, 1, Springer, 1931; B. Schwarz, *Bull. Res. Counc. Israël*, 8 F, 1959, p. 91-102.

(*Institut Battelle, Genève,*
et *École Polytechnique Fédérale, Zurich.*)

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Géométrie des réseaux d'une surface.* Note (*) de MM. **Ilie Popa** et **Gheorghe Gheorghiev**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Dans une suite de travaux, les auteurs ont étudié des variétés composées dépendant d'un ou de deux paramètres et leurs cas exceptionnels. L'un d'eux est constitué par deux congruences de droites ayant une surface focale commune. La géométrie de cette configuration est, au fond, celle d'une surface et d'un de ses réseaux (non asymptotique ou semi-asymptotique).

1. Soient : A_0 le point générique d'une surface, A_1 et A_2 les foyers — différents de A_0 — des congruences (A_0, A_1), (A_0, A_2) des tangentes aux lignes du réseau donné sur cette surface; $A_0 A_3$ l'intersection des plans focaux des mêmes congruences correspondants aux foyers A_1, A_2; enfin, soit A_3 le conjugué harmonique de A_0 par rapport aux foyers de la congruence $(A_0 A_3)$. Soient, de même, $A_0 B_1$ et $A_0 B_2$ le couple des droites — situées dans le plan $A_0 A_1 A_2$ — simultanément conjugué aux tangentes aux lignes du réseau donné et à celles des lignes asymptotiques de la surface; le plan $A_0 A_3 B_1$ étant le plan unitaire passant par $A_0 A_3$, le point caractéristique de ce plan est le point unitaire du repère.

Le repère projectif étant, de cette manière, déterminé, nous aurons les formules de Frenet-Cartan :

$$dA_i = \omega_i^j A_j, \qquad \text{où} \quad \omega_i^j = \Gamma_{ik}^j \omega^k,$$

avec $\omega^k = \omega_0^k$ $(k = 1, 2)$ et les particularisations :

$$\omega_0^3 = \omega_1^2 = \omega_2^1 = 0,$$
$$\Gamma_{11}^3 = \Gamma_{22}^3, \qquad \Gamma_{31}^1 + \Gamma_{32}^2 = 0,$$
$$\Gamma_{11}^1 + \Gamma_{31}^1 - \Gamma_{21}^2 - \Gamma_{31}^2 + 1 = 0, \qquad \Gamma_{12}^1 + \Gamma_{32}^1 - \Gamma_{22}^2 - \Gamma_{32}^2 - 1 = 0.$$

Les équations de structure donnent les relations, du type Gauss-Codazzi :

$$\Gamma_{i2,1}^j - \Gamma_{i1,2}^j = \begin{vmatrix} \Gamma_{i1}^k & \Gamma_{i2}^k \\ \Gamma_{k1}^j & \Gamma_{k2}^j \end{vmatrix} - \Gamma_{i1}^j \begin{vmatrix} \Gamma_{01}^k & \Gamma_{02}^k \\ \Gamma_{k1}^1 & \Gamma_{k2}^1 \end{vmatrix} - \Gamma_{i2}^j \begin{vmatrix} \Gamma_{01}^k & \Gamma_{02}^k \\ \Gamma_{k1}^2 & \Gamma_{k2}^2 \end{vmatrix},$$

où

$$d\Gamma_{im}^j = \Gamma_{im,n}^j \omega^n;$$

parmi lesquelles nous mentionnons les suivantes (qui sont exprimées en termes finis)

$$\Gamma_{12}^3 = \Gamma_{21}^3$$

(égalité qui exprime l'holonomie de la surface, la valeur commune des deux membres sera notée par γ),

$$\Gamma_{11}^0 + \begin{vmatrix} \Gamma_{11}^3 & \gamma \\ \Gamma_{31}^2 & \Gamma_{32}^2 \end{vmatrix} = 0, \qquad \Gamma_{22}^0 - \begin{vmatrix} \gamma & \Gamma_{22}^3 \\ \Gamma_{31}^1 & \Gamma_{32}^1 \end{vmatrix} = 0$$

et une autre plus compliquée que nous omettons de transcrire.

Par rapport au repère choisi, le réseau asymptotique de la surface (A_0 est donné par

$$\Gamma^3_{11}(\omega^1)^2 + 2\gamma\omega^1\omega^2 + \Gamma^3_{11}(\omega^2)^2 = 0,$$

d'où il s'ensuit que l'annulation de l'invariant γ (du premier ordre) de la configuration signifie que le réseau donné est un réseau conjugué.

Remarque. — En considérant la congruence ($A_0 A_2$), la configuration du réseau conjugué équivaut à l'étude de cette congruence.

En choisissant le point unitaire défini par

$$\Gamma^3_{11} = \Gamma^3_{22} = 1, \qquad \Gamma^1_{11} = 1,$$

dans le cas du réseau conjugué ($\gamma = 0$), on aura les relations (tirées de $\omega^3_1 = \omega^1$, $\omega^3_2 = \omega^2$)

$$3\Gamma^1_{12} + \Gamma^2_{22} = 0, \qquad 3\Gamma^2_{21} + 1 = 0,$$

d'où il s'ensuit qu'une congruence de droites a, au plus, dix invariants indépendants.

2. Éléments remarquables liés a la configuration. — *a. Quadrique de Lie du réseau.* — Le quadrique ayant un contact du premier ordre avec la surface réglée R_1 engendrée par $A_0 A_1$ déplacée le long de $A_0 A_2$ ($\omega^1 = 0$) et contenant la droite $A_2 A_3$ a pour équation (en coordonnées locales)

$$x^0 x^3 - \gamma x^1 x^2 = 0.$$

On constate aisément qu'en vertu de la relation d'holonomie, la même quadrique a un contact du premier ordre avec la surface réglée R_2, engendrée par $A_0 A_2$ déplacée le long de $A_0 A_1$ ($\omega^2 = 0$) et passant par la droite $A_1 A_3$. Par cette propriété, la quadrique en question pourrait être nommée « la quadrique de Lie du réseau ». Elle fait partie du faisceau

$$(Q_\lambda) \qquad x^0 x^3 - \gamma x^1 x^2 - \lambda (x^3)^2 = 0.$$

Toute quadrique de ce faisceau a un contact du premier ordre avec les surfaces réglées R_1, R_2 et contient les droites $A_1 P$, $A_2 P$; P (λ, 1,0,0) étant le point où la quadrique (Q_λ) coupe la « normale relative » $A_0 A_3$ (en dehors de A_0).

b. Cône quadratique lié à la surface. — Nous avons associé, dans le paragraphe 1, à tout réseau $A_0 A_1$, $A_0 A_2$ un réseau conjugué $A_0 B_1$, $A_0 B_2$. A ce réseau, par le procédé indiqué, on peut attacher une droite $A_0 B_3$ (sortant du plan tangent à la surface en A_0) et la géométrie du réseau initial pourrait être déduite de celle du réseau conjugué correspondant. Considérons donc un réseau conjugué quelconque et cherchons le lieu de

la « normale relative » $A_0 B_3$ quand le réseau conjugué varie; ce sera un cône lié seulement au point A_0 de la surface.

Soit

$$\overline{A}_0 = A_0, \qquad \overline{A}_1 = \alpha A_1 + A_2, \qquad \overline{A}_2 = A_1 - \alpha A_2, \qquad \overline{A}_3 = \xi^i A_i$$

le repère associé au réseau, évidemment conjugué, $\overline{A}_0 \overline{A}_1$, $\overline{A}_0 \overline{A}_2$. On trouve aisément que la droite $\overline{A}_0 \overline{A}_3$ [intersection des plans focaux des congruences $(\overline{A}_0 \overline{A}_1)$, $(\overline{A}_0 \overline{A}_2)$], quand α varie, parcourt le cône quadratique

$$\Gamma^3_{11}(\xi^1)^2 + (\Gamma^2_{21} - \Gamma^1_{11})\xi^1\xi^3 - (\Gamma^2_{22} - \Gamma^1_{12})\xi^2\xi^3 + \Gamma^3_{11}(\xi^2)^2 = 0$$

qui passe par les tangentes aux lignes asymptotiques de la surface.

Remarque. — En rapportant la surface au repère asymptotique canonique (*voir* par exemple, S. Finicoff) on trouve l'équation de ce cône :

$$(\eta^3)^2 - \eta^1\eta^2 = 0$$

qui montre, en premier lieu, que l'arête de Wilczynski est la polaire du plan tangent par rapport à ce cône et, deuxièmement, que le point unitaire du même repère se trouve sur ce cône.

c. Cône quartique lié à la surface et au réseau. — Considérons les lignes sur la surface (A_0) ayant les tangentes invariablement liées au repère indiqué au paragraphe 1. On trouve facilement que les plans osculateurs de ces lignes passant par A_0 enveloppent un cône du quatrième degré dont nous nous dispensons d'écrire l'équation.

d. On pourrait considérer encore certaines quadriques [par exemple, celle ayant contact ponctuel du second ordre avec la surface (A_0) et du premier ordre avec (A_3), ou celles contenant trois tangentes à une famille de lignes du réseau le long de l'autre, etc.] ou des complexes linéaires liés à la configuration de même que les lignes flecnodales des réglées R_1, R_2.

Ces éléments suffisent pour l'interprétation géométrique des 13 invariants de la configuration.

(*) Séance du 5 avril 1961.

(*Université de Jassy, Roumanie.*)

MÉCANIQUE NON LINÉAIRE. — *Sur certaines solutions périodiques d'équations différentielles à coefficients périodiques où interviennent de grands paramètres. Application au cas des basses fréquences.* Note (*) de M. **Robert Faure**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'auteur montre l'existence de certaines solutions périodiques pour les systèmes (S)

$$\frac{dx_i}{dt} = \lambda f_i(x_k, t) \qquad (i, k = 1, \ldots, n),$$

lorsque $\lambda \to \infty$; ces solutions sont voisines des u_i satisfaisant à $f_i(u_k, t) = 0$, certaines conditions étant vérifiées.

L'étude a lieu dans le domaine réel. Nous nous proposons d'étudier le système (S)

$$\frac{dx_i}{dt} = \lambda f_i(x_k, t)$$

où les fonctions $f_i(x_k, t)$ sont toutes périodiques de période T, λ paramètre réel tendant vers $+\infty$. Il est rappelé que nous désignons par (B) l'espace de Banach dont les bases sont les $e^{ni\omega t}$, $\omega T = 2\pi$:

$$X(t) = \sum_{n=-\infty}^{n=+\infty} x_n e^{ni\omega t},$$

la norme dans (B) de tout $X(t) \in (B)$ est $\| X(t) \| = \sum |x_n| < \infty$. Tout $X(t) \in (B)$ considéré est normé dans (B).

Nous supposons dans tout ce qui suit que les hypothèses (H_1) sont vérifiées, soit (H_1).

1° Il existe une solution $u_1, \ldots, u_n$ du système d'équations (S_1)

$$f(x_1, \ldots, x_n, t) = 0, \qquad u_i, u_i' \in (B) \qquad (i = 1, \ldots, n).$$

2° Les points M de coordonnées $u_1(t), \ldots, u_n(t)$ appartiennent à un domaine (D) pour lequel toutes les fonctions $f_1, \ldots, f_n$ sont holomorphes par rapport à $x_1, \ldots, x_n t$ quel que soit t; D est caractérisé par $\sum \rho_i^2 \leqq \delta^2$ avec $\rho_i = x_i - u_i$.

Compte tenu de H et des inégalités de Cauchy-Poincaré concernant les dérivées partielles de tous ordres par rapport aux $(n+1)$ variables $x_1, \ldots, x_n t$ on peut écrire :

$$(a) \qquad \frac{\partial^p f_i}{\partial x_1^\alpha \partial x_2^\beta \ldots \partial x_n^\nu}(u_1, \ldots, u_n, t) \in (B);$$

$$\alpha + \beta + \gamma + \nu = p \qquad \text{quel que soit } \alpha, \beta, \gamma, \ldots, \nu;$$

$$(b) \qquad \text{si} \quad \left\| \frac{\partial^p f_i}{\partial x_1^\alpha \partial x_2^\beta \ldots \partial x_n^\nu} \right\| = A_{i\alpha\beta\gamma\ldots\nu}.$$

La série multiple

$$F_i = \sum_{\alpha+\beta+\gamma+\nu\geq 2} A_{i\alpha\beta\gamma\ldots\delta\ldots\nu} X_1^{\alpha} X_2^{\beta} \ldots X_n^{\nu}$$

converge absolument pour $0 < X_1 < \rho_1$, $0 < X_n < \rho_n$; $\rho_1, \ldots, \rho_n$ indépendant de l'indice i, Δ est le domaine de convergence.

En posant

$$\frac{1}{T}\int_0^T \frac{\partial f_i}{\partial x_k}(u_1, \ldots, u_n, t)\,dt = -L_{ik},$$

$$\frac{\partial f_i}{\partial x_k}(u_1, \ldots, u_n, t) = -L_{ik} + \varphi_{ik}.$$

Les équations deviennent, en posant $x_i = u_i + v_i$,

$$(S_2)\qquad \frac{dv_i}{dt} + \lambda\sum_k L_{ik}v_k = -\frac{du_i}{dt} + \lambda\left(\Psi_i(v_1, \ldots, v_n, t) + \sum_k \varphi_{ik}v_k\right)\qquad (i, k = 1, \ldots, n);$$

$$\Psi_i(v_1, \ldots, v_n, t) = f_i(u_1 + v_1, \ldots, u_n + v_n) - \sum_k \varphi_{ik}v_k,$$

on définit la récurrence $v_{kp-1} \to v_{kp}$; $v_{ip-1}\, v_{ip} \in (B)$; $v_{i0} = 0$ de la manière suivante :

$$(S_{2,p})\qquad \frac{dv_{ip}}{dt} + \lambda\sum_k L_{ik}v_{kp} = -\frac{du_i}{dt} + \lambda\left(\Psi_i(v_{k,p-1}, t) + \sum_k \varphi_{ik}v_{k,p-1}\right);$$

$$v_{ip} = \sum_q \alpha_{ipq}\,e^{qi\omega t},\qquad \frac{du_i}{dt} = \sum_q u'_q\,e^{qi\omega t};$$

$$\Psi_i(v_{k,p-1}, t) + \sum_q \varphi_{ik}v_{k,p-1} = H_{i,p-1} = \sum_q H_{i,p-1,q}\,e^{qi\omega t}.$$

Si (H_2) : la matrice d'élément $a_{ik} = L_{ik}$, $a_{ii} = L_{ii}$ n'admet pas de valeurs propres nulles ou imaginaire pure; les v_{kpq} sont définis par les équations obtenues en égalant les coefficients des $e^{qi\omega t}$ dans $(S_{2,p})$

$$\left(\frac{q^{\omega i}}{\lambda} + L_{ii}\right)\alpha_{ipq} + \sum_{i\neq k} L_{ik}\,\alpha_{kpq} = H_{i,p-1,q} - \frac{u'_{iq}}{\lambda},$$

en utilisant une méthode voisine de (1) et (2) on peut écrire

$$v_{kp} = \sum_j T_{jk}\left(H_{k,p-1} - \frac{u'_j}{\lambda}\right),$$

T_{jk} étant des opérateurs linéaires dans (B).

Compte tenu de ce que les $F_i(\|v_{k,p-1}\|)$ sont des fonctions majorantes des $\|\Psi_i(v_{k,p-1}, t)\|$ et des inégalités dans l'espace (B), on montre que si λ est suffisamment grand, les normes des φ_{ik}, soit $\|\varphi_{ik}\|$, étant suffisamment petites, les $\|v_{ikp}\|$ sont toutes bornées par un nombre l, la récurrence est alors toujours définie dans (B) et converge vers une limite $v_1, \ldots, v_n$ solution de (S_2).

THÉORÈME. — *Pour un système d'équations différentielles* (I) *satisfaisant aux conditions* $H_1 + H_2$ *pourvu que* λ *soit suffisamment grand, les normes des parties oscillantes des dérivées partielles* $(\partial f_i / \partial x_k)(u_1 - u_n, t)$ *étant suffisamment petites, il existe une solution périodique de période* T, *cette solution tend vers la solution* $u_1, \ldots, u_n$ *uniformément avec* $(1/\lambda) \to 0$.

L'analyse des calculs montre que le théorème est vrai même si l'on supprime l'hypothèse pour les u'_i d'être normés dans (B).

Une application simple est celle des systèmes $dx_i/dt = f_i(x_k, t)$, la période T augmente indéfiniment, si l'on pose $\omega t = \tau$, on a

$$\frac{dx_i}{d\tau} = \frac{1}{\omega} f_i(x_k, \tau), \qquad \omega \to 0, \qquad \frac{1}{\omega} \to \infty,$$

l'étude se fait alors à partir des solutions de $f_i(x_k, \tau) = 0$.

(*) Séance du 17 avril 1961.

(1) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2767.

(2) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 3022.

(*Faculté des Sciences, Dakar.*)

ÉLASTICITÉ. — *Sur les surfaces de discontinuité mobiles dans un milieu élastoplastique indéfini.* Note de M. **Jean Mandel**, présentée par M. Joseph Pérès.

Dans un milieu élastoplastique, suivant l'état (E, élastique; P, plastique) de la matière des deux côtés de la surface, et en plus des ondes élastiques (E $\rightarrow$ E) il existe trois types de surfaces de discontinuité mobiles : *a*. P $\rightarrow$ P : ondes plastiques; *b*. P $\rightarrow$ E : frontière de décharge; *c*. E $\rightarrow$ P : frontière de charge.

Dans une Communication précédente nous avons étudié les surfaces de discontinuité du second ordre des types *a* et *b*. Nous nous proposons maintenant :

1° d'étudier les surfaces du second ordre du type *c*;

2° d'expliciter les résultats pour les trois types dans le cas d'un milieu isotrope;

3° d'étendre les résultats aux surfaces de discontinuité d'ordre supérieur à 2.

Nous nous référons aux notations et équations de notre précédente Communication [1].

1 *Frontière de charge* (E $\rightarrow$ P). — L'équation (3) s'applique dans la région élastique (en avant de l'onde), l'équation (2) dans la région plastique. En posant toujours $\psi_1 = \varkappa\psi_0$, on retrouve les formules (7) et (8) avec $\varepsilon = -\varkappa \leqq 0$. L'expression (9) n'est donc plus nécessairement positive. La matrice B a toujours la même forme, mais r est ici extérieur à l'intervalle $(0, r_1)$, 0 étant la valeur correspondant aux ondes élastiques, r_1 la valeur correspondant aux ondes plastiques. Il en résulte que les racines de l'équation en S de B sont ici extérieures aux intervalles A'_i, A_i constitués par les racines de même numéro d'ordre pour $r = r_1$ et $r = 0$. Une célérité supérieure à celle des ondes élastiques les plus rapides n'est pas impossible. Ce cas se présente par exemple lorsque le seuil plastique est atteint après réflexion d'une onde élastique sur une paroi fixe.

2. *Milieu isotrope* (isotropie en l'absence de contraintes et écrouissage isotrope). — Dans ce cas la matrice de coefficient d'élasticité est (λ, μ désignant les coefficients de Lamé) :

$$\lambda_{ij,hk} = \lambda\,\delta_{ij}\,\delta_{hk} + \mu(\delta_{hj}\,\delta_{ki} + \delta_{hi}\,\delta_{kj}),$$

d'où

$$\mu_{ij,hk} = \lambda_{ij,hk} - \chi f_{ij} f_{hk},$$

en posant

$$\chi = \frac{4\mu^2\varepsilon' g}{1 + 2\mu\varepsilon' g \sum_{\sigma,r} f_{\sigma r}^2}, \qquad \varepsilon' = \frac{\varepsilon}{1-\varkappa}.$$

ε' égal à 1 dans le cas a, est compris entre o et 1 dans le cas b, extérieur à cet intervalle dans le cas c. Les coordonnées de la matrice B sont :

$$B_{ik} = (\lambda + \mu)\alpha_i\alpha_k + \mu\,\delta_{ik} - \chi(f_{ij}\alpha_j)(f_{kh}\alpha_h).$$

Enfin

$$\Omega[\psi] = \Big(\chi\sum_{\sigma,\tau} f^2_{\sigma\tau} - 2\mu\Big) f_{ij}\alpha_i[\gamma_j].$$

Prenons Ox_1 normal à l'onde, Ox_2 parallèle à la projection sur le plan de l'onde du vecteur de coordonnées $f_{ij}\alpha_j$, de telle sorte que $f_{13} = 0$. Les équations définissant $[\vec{\gamma}]$ sont alors

$$\begin{aligned}(\lambda + 2\mu - \chi f^2_{11} - \rho\Omega^2)[\gamma_1] - \chi f_{12}f_{11}[\gamma_2] &= 0,\\ -\chi f_{12}f_{11}[\gamma_1] + (\mu - \chi f^2_{12} - \rho\Omega^2)[\gamma_2] &= 0,\\ (\mu - \rho\Omega^2)[\gamma_3] &= 0.\end{aligned}$$

L'une des valeurs propres est $\rho\Omega^2 = \mu$ et le vecteur propre correspondant est parallèle à Ox_3. Dans ce cas $[\psi] = 0$ (onde neutre). On a une onde transversale dont la célérité, égale à celle des ondes élastiques transversales, est la même dans les trois cas a, b et c.

Les deux autres valeurs propres sont racines de l'équation

$$G(S) \equiv (\lambda + 2\mu - \chi f^2_{11} - S)(\mu - \chi f^2_{12} - S) - \chi^2 f^2_{11} f^2_{12} = 0$$

et l'on peut vérifier que $G(0) \geq 0$ dans les cas a et b, mais pas nécessairement dans le cas c. Les positions des racines dans les trois cas sont clairement mises en évidence par l'intersection de la parabole :

$$y = (\lambda + 2\mu - S)(\mu - S)$$

et de la droite :

$$y = \chi[f^2_{11}(\mu - S) + f^2_{12}(\lambda + 2\mu - S)].$$

Dans le cas a, χ a une valeur positive χ_1 indépendante de $\varkappa$. Dans le cas b, χ est compris entre o et χ_1, dans le cas c il est extérieur à cet intervalle.

Lorsque $f_{12} = 0$ (contrainte sur le plan de l'onde normale à l'onde) l'une des racines de G(S) est $S = \mu$ qui est donc valeur propre double pour la matrice B. Il lui correspond une onde neutre transversale de direction de polarisation arbitraire dans le plan de l'onde. L'autre racine est $\rho\Omega^2 = \lambda + 2\mu - \chi f^2_{11}$ et l'onde correspondante est longitudinale. Si de plus Ox_1 est axe de révolution du tenseur des contraintes, en posant

$$\frac{1}{g f^2_{11}} = M \quad \text{(module d'écrouissage)}, \qquad \lambda + \frac{2\mu}{3} = K \quad \text{(module de compressibilité)},$$

on obtient

$$\rho\Omega^2 = K + \frac{4\mu}{3}\,\frac{M}{M + 3\mu\varepsilon'}.$$

3. *Discontinuités d'ordre supérieur à* 2. — Si φ_{ij}, $\dot{\sigma}_{ij}$, ψ, γ_i sont continus, mais leurs dérivées premières discontinues, on utilise les équations (1) et (2) dérivées par rapport à t en suivant un élément de matière, soit

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial\sigma_{ij}}{\partial x_j}\right) = \frac{\partial\dot{\sigma}_{ij}}{\partial x_j} - \frac{\partial\sigma_{ij}}{\partial x_k}\frac{\partial u_k}{\partial x_j} = \sigma\dot{\gamma}_i + \dot{\rho}\gamma_i,$$
$$\dot{\varphi}_{ij} = \mathrm{L}_{ij,hk}\,\ddot{\sigma}_{hk} + g f_{hk}\,\dot{\psi} + (g f_{hk})^{\cdot}\,\psi.$$

On retrouve alors, pour une discontinuité du troisième ordre, quel que soit le type envisagé, les mêmes équations et conditions que pour une discontinuité du second ordre, les grandeurs figurant dans les crochets de discontinuité étant remplacées par leur dérivées matérielles par rapport à t. Les résultats obtenus précédemment concernant les célérités et les vecteurs caractérisant les discontinuités s'étendent donc aux discontinuités d'ordre supérieur à 2.

(1) J. MANDEL, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2174.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Écoulement autour d'un corps élancé.* Note de M. **Robert Legendre**, présentée par M. Maurice Roy.

L'emploi de champs de giration auxiliaires simplifie le calcul de l'écoulement.

1. Dans le plan d'une coupe transversale, $x =$ Cte, perpendiculaire à la vitesse à l'infini amont V_0, la section d'un corps élancé peut être définie par le champ de giration ω d'un fluide incompressible fictif en écoulement irrotationnel autour de cette section :

$$y + iz = \zeta(x, \omega) = R\, e^{i\omega} + a_0 + a_1\, e^{-i\omega} + a_2\, e^{-i\omega} + \ldots,$$

où R et les coefficients a sont fonctions de x.

Le contour de la section correspond aux valeurs réelles de la giration dont l'origine est choisie de manière que R soit réel et positif.

2. La fonction $\zeta(x, \omega)$ définit la transformation conforme de l'extérieur de la section en l'extérieur du cercle de rayon 1 centré sur l'origine dans le plan $e^{i\omega}$. Elle peut être établie aisément, soit par une suite de transformations conformes simples, soit par une série limitée ou infinie de puissances de $e^{i\omega}$, soit par analogie électrique. Son calcul analytique pour des sections données est peu praticable, sauf pour la correction d'une approximation par une méthode de perturbations.

Une valeur complexe de ω détermine un point de la coupe transversale d'abscisse x.

3. Le potentiel de perturbation φ est la limite de la solution de l'équation

$$\beta^2 \varphi_{xx} = \varphi_{yy} + \varphi_{zz},$$

lorsque $\beta^2 = M^2 - 1$, où M est le nombre de Mach, tend vers zéro. φ est la partie réelle de $V_0\, \Phi$ où

$$\Phi = f(x) + \int_0^{2\pi} \frac{\alpha(x, \omega_0)}{\pi} \ln\left[2i \sin\frac{\omega - \omega_0}{2}\right] d\omega_0.$$

La vitesse de composantes $u \sim V_0$, v, w doit être tangente au corps :

$$2\mathcal{R}\left[\frac{\zeta_\omega}{i}(v - iw)\right] = \left(\bar{\zeta}_x \zeta_\omega - \zeta_x \bar{\zeta}_{\bar{\omega}}\right) V_0$$

et ceci détermine explicitement la distribution des sources

$$\alpha(x, \omega_0) = \frac{\bar{\zeta}_x \zeta_\omega - \zeta_x \bar{\zeta}_{\bar{\omega}}}{2i},$$

où le second membre est calculé pour $\omega = \omega_0$ réel sur le corps.

4. La fonction $f(x)$ est déterminée par la distribution des aires des couples ou sections transversales du corps $S(x)$ dont la dérivée est

$$S_x(x) = \int_0^{2\pi} \alpha(x, \omega_0)\, d\omega_0.$$

Pour une vitesse V_0 supersonique, elle est définie par

$$f(x) = \frac{1}{2\pi} \int_0^x S_{ss}(s) \ln \frac{2R}{\beta(x-s)} ds.$$

5. Assez loin du corps, la partie réelle τ de $i\omega$ est grande et positive, et la partie réelle de $\ln[2 i \sin(\omega - \omega_0)/2]$ est équivalente à $\tau/2$. Simultanément $y + iz \sim Re^{i\omega}$ et $\tau \sim \ln r/R$ où $r^2 = y^2 + z^2$.

Le potentiel φ tend donc vers

$$\varphi \sim \frac{1}{2\pi} \int_0^x S_{ss}(s) \ln \frac{2r}{\beta(x-s)} ds.$$

6. La pression p est déterminée par l'intensité V de la vitesse, soit

$$\frac{p}{p_0} = \left[1 - \frac{\gamma - 1}{2} \frac{V^2 - V_0^2}{a_0^2}\right]^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}, \qquad a_0^2 = \frac{\gamma p_0}{\rho_0},$$

où γ est le rapport des chaleurs spécifiques tandis que p_0, ρ_0, a_0 sont la pression, la masse spécifique et la vitesse du son à l'infini amont.

Dans le cadre de la linéarisation $(V^2 - V_0^2)/a_0^2$ est petit et

$$p \sim p_0 - \rho_0 \frac{V^2 - V_0^2}{2} = p_0 - \rho_0 V_0 \varphi_x - \frac{\rho_0}{2} (\varphi_x^2 + \varphi_y^2 + \varphi_z^2).$$

Si, en outre, φ_x^2 est négligé ainsi que $\varphi_{yy} + \varphi_{zz} = \beta^2 \varphi_{xx}$:

$$p \sim p_0 - \rho_0 V_0 \varphi_x - \frac{\rho_0}{2} \left[\frac{\partial}{\partial y}(\varphi\varphi_y) + \frac{\partial}{\partial z}(\varphi\varphi_z)\right].$$

7. La résultante $\vec{F}$ et le moment résultant $\vec{\mathfrak{M}}$ des efforts qui s'exercent sur le corps sont

$$\vec{F} = \iint p\vec{n}\, d\Sigma; \qquad \vec{\mathfrak{M}} = \iint p\vec{m} \wedge \vec{n}\, d\Sigma,$$

où $\vec{n}$ est le vecteur-unité normal à la surface et dirigé vers l'intérieur, et $\vec{m}$ le vecteur de composantes x, y, z, tandis que $d\Sigma$ est l'élément de surface du corps.

Ces formules peuvent être appliquées à des surfaces délimitées du corps pour détermination de leurs contributions aux efforts. D'ailleurs, le calcul peut cesser d'être valable en aval de décollements et dans un sillage.

Lorsque V s'écarte assez sensiblement de V_0 sur le corps, le calcul des efforts globaux exploite avantageusement les lois de quantité de mouvement et de moment cinétique et conduit aux résultats classiques de G. N. Ward.

8. Lorsque la section transversale coupe des nappes de tourbillons issues des bords de fuite de voilures, il faut ajouter à Φ la correction

$$\Phi' = \int \frac{\gamma(t)}{2i\pi} \ln \left[\frac{1 - e^{i}(\omega_t - \omega)}{1 - e^{-i}(\bar{\omega}_t + \omega)}\right] dt,$$

où dt est l'élément de trace de la nappe de tourbillons sur la coupe transversale à l'abscisse x et ω_t l'affixe d'un tourbillon qui, dans le cadre de la linéarisation, correspond aux valeurs de y, z au point du bord de fuite dont le tourbillon est issu.

D'autre part

$$\gamma(t) = \frac{d}{dt}[\delta\varphi_t],$$

où $\delta\varphi_t$ est la discontinuité de potentiel au bord de fuite.

9. Toutefois, si les formes des bords de fuite, à partir d'une abscisse x sont telles que la section du corps se décompose en P + 1 courbes fermées, il faut remplacer la giration par une fonction de genre P et le problème sort du cadre de l'exposé précédent.

DYNAMIQUE DES FLUIDES. — *Application des théorèmes de conservation aux écoulements plans transsoniques homogènes.* Note (*) de M. **Paul Germain**, présentée par M. Maurice Roy.

Toute solution de l'équation de Tricomi définit une loi de conservation pour les écoulements transsoniques faiblement perturbés. Ce résultat permet d'écrire une expression de l'intégrale générale de l'équation différentielle non linéaire déterminant les écoulements homogènes et de définir complètement pour M = 1 l'écoulement asymptotique à l'infini autour d'un profil symétrique.

1. On sait que le potentiel de perturbation φ d'un écoulement plan transsonique, lorsque l'écoulement non perturbé est un écoulement sonique (M = 1) parallèle à l'axe des x est solution, moyennant un choix convenable des échelles sur les axes de coordonnées Ox et Or, de l'équation

$$-\varphi_x\varphi_{xx}+\varphi_{rr}=0. \qquad (1)$$

Les dérivées partielles $u=\varphi_x$, $v=\varphi_r$ sont les composantes réduites de la vitesse de perturbation. On peut former une large classe de lois de conservation [1] en cherchant des couples de fonction $\xi(u, v)$, $\eta(u, v)$ telles que $\xi\,dx+\eta\,dr$ soit une différentielle exacte quelle que soit la solution de (1) considérée. Le résultat s'exprime simplement : Si $\Omega(u, v)$ est une solution de l'équation de Tricomi :

$$\mathrm{T}(\Omega)=u\Omega_{vv}-\Omega_{uu}=0, \qquad (2)$$

$\xi=\Omega_v$, $\eta=\Omega_u$ déterminent une loi de conservation et réciproquement un tel couple (ξ, η) peut être défini de cette manière.

Le potentiel de Legendre χ, associé à φ, vérifie $\mathrm{T}(\chi)=0$. Une solution de $\mathrm{T}(\mathrm{G})=0$ définit donc un écoulement par $x=\mathrm{G}_u$, $r=\mathrm{G}_v$, ou une loi de conservation par $\xi=\mathrm{G}_v$, $\eta=\mathrm{G}_u$.

2. Un écoulement homogène transsonique [2] est défini par une solution de (1) de la forme

$$\varphi=r^{3n-2}f(\zeta), \qquad r^n\zeta=x. \qquad (3)$$

Pour une telle solution :

$$u=r^{2n-2}f'(\zeta), \qquad v=r^{3n-3}[(3n-2)f-n\zeta f'] \qquad (4)$$

et si l'on définit s, t et τ par

$$s\zeta^3=f(\zeta), \qquad t\zeta^2=f'(\zeta), \qquad \tau=(3n-2)s-nt, \qquad (5)$$

on voit que l'écoulement a pour image dans le plan (t, τ) une intégrale de l'équation différentielle

$$\frac{d\tau}{dt}=\frac{2(1-n)t^2+3t\tau-3n\tau}{2t^2-2nt-3(n-1)\tau}. \qquad (6)$$

Aux solutions homogènes (3) de (1) correspondent dans le plan de l'hodographe les solutions de Darboux de (2) qu'on peut écrire [3]

$$(7)\qquad \chi = v^p h_p(y), \qquad r = v^{p-1} k_p(y), \qquad x = v^{p-\frac{2}{3}} l_p(y),$$

y étant défini par

$$(8)\qquad y = \frac{4}{9}\frac{u^3}{v^2} = \frac{4}{9}\frac{f'^3}{\{(3n-2)f - n\zeta f'\}^2} = \frac{4}{9}\frac{t^3}{\tau^2},$$

les fonctions h_p, k_p, l_p sont des combinaisons linéaires de fonctions hypergéométriques et $3(n-1)p = 3n-2$.

3. Soit donné un écoulement homogène (3) et une loi de conservation (Ω, ξ, η) définie par (7) après substitution de ces quantités à χ, r, x et remplacement de l'indice p par l'indice m. Si l'on pose

$$\bar{k}_m(\zeta) = \{(3n-2)f - n\zeta f'\}^{m-1} k_m(\zeta),$$
$$\bar{l}_m(\zeta) = \{(3n-2)f - n\zeta f'\}^{\frac{3m-2}{3}} l_m(\zeta),$$
$$q = 3(n-1)(m-1) + n,$$

alors

$$(9)\qquad r^q \bar{k}_m(\zeta)\, d\zeta + \left[\bar{l}_m(\zeta) + n\zeta \bar{k}_m(\zeta)\right] r^{q-1}\, dr$$

est une différentielle exacte. Si l'on choisit m pour que $q = 0$, $\bar{l}_m + n\zeta\bar{k}_m$ est constant, et pour des valeurs convenables des constantes figurant dans les expressions $\bar{l}_m$ et $\bar{k}_m$ cette expression est nulle. On en déduit aisément :

Théorème I. — *La solution générale de l'équation différentielle* (6) *peut s'écrire*

$$(10)\qquad \tau^{\frac{1}{3}} v^{-\frac{1}{3}} \eta \xi^{-1} + n = 0$$

si ξ *et* η *sont les dérivées par rapport à* v *et* u *de la solution de Darboux d'exposant* $m = (2n-3)(3n-3)^{-1}$ *de l'équation de Tricomi* (2).

On vérifie aisément que le premier membre de (10) ne dépend effectivement que de t et τ.

Ainsi se trouve associée à tout écoulement homogène une loi de conservation qui permet de former l'équation définissant l'image de cet écoulement dans le plan (t, τ). On peut préciser très simplement la relation permettant de définir cette loi de conservation à partir de l'écoulement homogène donné.

Théorème II. — *Un écoulement homogène étant défini par la représentation* (7), *la loi de conservation associée à cet écoulement s'obtient en changeant* p *en* $(5/3) - m$.

4. Les résultats qui précèdent permettent de généraliser notablement les applications des lois de conservation de la masse et de la quantité de mouvement aux écoulements homogènes [4]. En particulier, ils permettent de répondre à une question ouverte jusqu'à présent relative aux écou-

lements symétriques autour de profils transsoniques à $M = 1$. F. Frankl [5] a montré depuis longtemps que l'écoulement amont à l'infini était une solution homogène avec $n = 4/5$; Barish et Guderley [6] ont déterminé l'allure asymptotique du choc. Mais si l'on connaît la solution de (6) donnant l'allure asymptotique, le passage au plan physique (5) introduit une constante multiplicative dans la définition de ζ. Une indétermination analogue (K) apparaît sur les formules définissant x, r en fonction des variables de l'hodographe :

$$(11)\qquad \left\{\begin{aligned} r &= K\rho^{-3}\left\{(\rho+\nu)^{\frac{1}{3}}(3\nu-\rho)+(\rho-\nu)^{\frac{1}{3}}(3\nu+\rho)\right\},\\ x &= -\frac{2}{3}Ku^2\rho^{-3}\left\{(\rho+\nu)^{-\frac{2}{3}}(3\nu+2\rho)+(\rho-\nu)^{-\frac{2}{3}}(2\rho-3\nu)\right\}\end{aligned}\right.$$

si

$$(12)\qquad 9\rho^2 = 9\nu^2+4u^3.$$

La loi de conservation associée s'en déduit immédiatement : ξ et η sont donnés respectivement par les seconds membres de (11) dans lesquels on supprime le facteur $K\rho^{-3}$. L'expression $\xi\,dx + \eta\,dr$ est nulle sur (L) demi-axe des x situé en amont du profil, et sur la frontière transsonique (Γ). Par suite,

$$(13)\qquad \int_{AB}\xi\,dx+\eta\,dr,$$

où A *est un point de* (L), B *un point de* (Γ) *est indépendant de* A *et* B. A l'infini l'écoulement est donné par (11) et l'intégrale vaut alors $\pi 2^{11/3}3^{-1/6}K$ Le long du profil, aplati sur l'axe des x, l'intégrale est à évaluer entre le nez x_0 et le pied de la frontière transsonique x_f. Par suite

$$(14)\qquad \pi K = 3^{\frac{1}{6}}2^{-\frac{11}{3}}\int_{x_0}^{x_f}\left\{(\rho+\nu)^{\frac{1}{3}}(3\nu-\rho)+(\rho-\nu)^{\frac{1}{3}}(3\nu+\rho)\right\}dx.$$

Dans le second membre ν est proportionnel à la pente du profil, et u au coefficient de pression, ρ est défini par (12). La formule (14) répond à la question posée puisqu'elle permet de calculer K, et par suite de déterminer l'écoulement à l'infini, à partir de données portées par la partie du profil située en amont de la frontière transsonique.

(*) Séance du 17 avril 1961.

(1) Sur les lois de conservation, *voir* par exemple : C. LOEWNER, *J. Rat. Mech. Anal.*, 2, 1953, p. 537; M. SCHIFFER, *Hand. Phys.*, 9, 1960, p. 121.

(2) K. G. GUDERLEY, *Theorie Schallnaher Strömungen*, Springer, 1957.

(3) P. GERMAIN et R. BADER, *Publication* O.N.E.R.A., n° 54, 1952.

(4) P. GERMAIN, Cours professé au California Institute of Techn., 1957.

(5) F. FRANKL, *Dokl.*, 57, 1947, p. 991.

(6) D. BARISH et K. G. GUDERLEY, *J. A. S.*, 1953, p. 491.

ASTROPHYSIQUE. — *Section d'excitation par chocs électroniques du magnésium ionisé.* Note (*) de M. **Henri Van Regemorter**, présentée par M. André Danjon.

La méthode Coulomb-Born avec couplage est appliquée au calcul de la transition $3s - 3p$ de Mg II. Les résultats sont comparés à ceux que donnent d'autres approximations.

La raie ultraviolette du magnésium ionisé à 2 796 Å présente souvent comme les raies H et K, du calcium, un profil central en émission. Plusieurs chercheurs ont entrepris l'étude de l'influence des écarts à l'équilibre thermodynamique local sur les profils de ces raies.

Du point de vue théorique la transition $3s \rightarrow 3p$ de Mg II, transition permise intense, permet aussi de constater les effets de couplage forts qui, comme nous l'avons déjà montré ([3]), réduisent fortement la section de choc.

D'autre part, dans le cas des ions positifs, on ne peut représenter l'électron incident par une onde plane comme dans l'approximation de Born, mais il faut tenir compte de l'action du champ de l'ion sur cet électron et représenter l'électron incident par une onde coulombienne (approximation CB).

Nous avons montré que pour les transitions intenses comme $3s \rightarrow 3p$ de Mg II, dont la force d'oscillateur est 0,99, il était nécessaire de tenir compte du couplage et qu'il était possible de le faire par une méthode due à Seaton ([2]). Nous désignerons par CB II la méthode qui tient compte du couplage et par CB I l'approximation dite couplage faible (équivalente à l'approximation de Born pour les atomes neutres).

L'approximation de Bethe, très souvent utilisée en Astrophysique donne des résultats largements surestimés (quatre fois trop grand dans le cas de $3s - 3p$ de Mg II). Elle comporte en réalité deux approximations distinctes : elle implique que le couplage est faible et de plus que l'électron incident est toujours plus éloigné du noyau que l'électron optique atomique. On peut faire la seconde approximation sans faire la première : ce sera la méthode dite CB′ II par opposition à la méthode de Bethe appelée ici CB′ I.

Enfin disons que, particulièrement dans le cas des ions positifs, il est nécessaire de tenir compte d'un grand nombre de valeurs du moment angulaire de l'électron incident ([3]).

La contribution principale à la section de choc provient des valeurs du moment 1 égales à 3 et 4.

En unités de πa_0^2 la section Q est donnée par l'expression

$$Q[nL \rightarrow n'L'] = g_{nL}^{-1} k_n^{-2} \Omega(nL, n'L'),$$

où g_{nL} est le poids statistique du niveau initial, k_n^2 l'énergie cinétique de

l'électron incident exprimée en Rydbergs. Ω est un nombre sans dimension :

$$\Omega[nL, n'L'] = \sum_{l' L_T} (2L_T+\pi) |T(nLlL^T, n'L'l'L'^T)|^2.$$

Les nombres quantiques nL se rapportent à l'électron atomique, l à l'électron incident, le moment angulaire total L^T se conserve durant le choc : on a $L^T = L^{T'}$. L'énergie totale se conserve durant le choc : on a

$$E = E_{nL} + \frac{k_n^2}{2} = E_{n'L'} + \frac{k_{n'}^2}{2}.$$

Lorsqu'on tient compte du couplage fort ([2]), les termes $T_{\alpha\alpha'}$ de la matrice de transmission T sont calculés à partir de la matrice de réactance par la formule

$$T = [-2iR][1-iR]^{-1}.$$

Lorsqu'on peut négliger les effets de couplages forts (R petit) on a simplement $T = -2iR$. Les termes de la matrice R dans le cas dipolaire qui nous intéresse sont de la forme

$$R_{\alpha\alpha'} = -2f_1(LlL'l'L^T)[a_1 I_1 + I_2],$$

où le coefficient angulaire f_1 est calculé à partir de la théorie des harmoniques sphériques ([4]). Dans le cas présent on a

$$f_1[L=0, l, L'=1, l'=l+1, L_T] = -[l+1]^{\frac{1}{2}}[3(2l+1)]^{-\frac{1}{2}},$$

$$f_1[L=0, l, L'=1, l'=l-1, L_T] = -[l]^{\frac{1}{2}}[3(2l+1)]^{-\frac{1}{2}},$$

$$a_1[nL, n'L'] = \int_0^\infty P_{nL} P_{n'L'}\, r\, dr,$$

où les P_{nL} sont les fonctions radiales de l'électron optique. Ainsi la quantité a_1 n'est autre que l'intégrale intervenant dans le calcul de la probabilité de transition radiative.

Les fonctions d'ondes P_{nL} ont été calculées par Biermann et Lubeck ([1]). Dans ces calculs il est tenu compte de façon approchée des effets d'échange et des effets de polarisation. Comme nous le montrerons ailleurs, nous retrouvons très sensiblement les mêmes fonctions d'ondes par la méthode plus simple du défaut quantique.

D'autre part, l'intégrale coulombienne I_1 a pour expression

$$I_1 = \int_0^\infty F_{kl} F_{k'l'} \frac{dr}{r^2},$$

où les fonctions F sont les fonctions radiales correspondant à l'électron incident et diffusé. Ces fonctions sont les solutions de l'équation de Coulomb :

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2}{r} + k^2\right] F_{kl} = 0$$

convenablement normalisées, dont la forme asymptotique a pour expression

$$F_{kl}(r\to\infty)\to k^{-\frac{1}{2}}\sin\left[kr-\frac{l\pi}{2}+\frac{1}{k}\log(2kr)+\arg\Gamma\left(l+1-\frac{i}{k}\right)\right].$$

Ces intégrales ont l'inconvénient d'être très lentement convergentes. Nous donnons ailleurs un moyen simple de les calculer ([3]).

L'autre intégrale I_2 s'annule dans l'approximation de Bethe, quand on suppose que r_2 (distance de l'électron incident) est toujours bien supérieur à r_1 (distance de l'électron atomique).

Dans les approximations CB I et CB II il faut en tenir compte et l'on a

$$I_2=\int F_{kl}F_{k'l'}\,z_1\,dr,$$

où z_1 est une fonction de r qui ne dépend que des fonctions d'ondes atomiques ([3]).

La meilleure approximation est celle qui tient compte du couplage avec tous les autres états possibles du système. Nous avons montré que dans le cas du calcium le couplage avec l'état $3\,d$ ne modifiait que peu le résultat final. Dans le présent travail nous avons donc négligé l'influence du niveau $3d$, et nous n'avons tenu compte que du couplage entre les états $3sl$ et $3pl\pm 1$.

Le calcul des termes de la matrice T est alors fort simple ([3]).

Nous donnons dans le tableau ci-dessous les valeurs de Q en unités de πa_0^2 pour trois énergies finales de l'électron $k^2=0$, $k^2=0{,}1$, $k^2=0{,}326$. On notera que si l'on veut les sections de chocs partielles, par exemple dans le cas de la méthode CB II, il faudra écrire ;

$$Q\left[3s^2S_{\frac{1}{2}}\to 3p^2P_{\frac{1}{2}}\right]=\frac{1}{3}Q[3s\to 3p[=12{,}76 \qquad \text{pour } k^2=0,$$

$$Q\left[3s^2S_{\frac{1}{2}}\to 3p^2P_{\frac{3}{2}}\right]=\frac{2}{3}Q[3s\to 3p]=25{,}52 \qquad \text{pour } k^2=0.$$

Valeurs de $Q[3s\to 3p]$ *de* Mg^+.

	CB' I.	CB I.	CB' II.	CB II.
$k^2=0$	137,4	55,5	52,0	38,3
$k^2=0{,}1$	110,9	46,3	45,8	33,2
$k^2=0{,}326$	80,1	33,8	37,3	25,2

(*) Séance du 17 avril 1961.

(1) BIERMANN et LUBECK, *Z. Astr.*, 26, 1949, p. 43.
(2) SEATON, *Proc. Phys. Soc.*, 77, 1961, p. 174.
(3) VAN REGEMORTER, *Monthly Not. Roy. Astr. Soc.*, 121, 1960, p. 213.
(4) PERCIVAL et SEATON, *Proc. Cambr. Phil. Soc.*, 53, 1957, p. 654.

RADIOASTRONOMIE. — *Méthode pour mettre en phase les éléments d'un réseau d'antennes.* Note de (*) MM. **Émile Jacques Blum**, **Jean Delannoy** et **Mohan Joshi**, présentée par M. André Danjon.

Les interféromètres à réseau sont couramment utilisés en Radioastronomie. Composés d'un certain nombre d'antennes alignées et également espacées le plus souvent, ils permettent d'obtenir simplement des diagrammes de réception formés de plusieurs lobes étroits dans une dimension, et qui conviennent bien aux mesures d'objets relativement peu étendus et en particulier du Soleil.

Si le calcul des propriétés de tels réseaux est facile, surtout lorsqu'on suppose des trajets égaux entre les différentes antennes et le centre du système, en pratique la réalisation de ces interféromètres est délicate, car il est difficile de régler avec la précision nécessaire la longueur des câbles et de situer convenablement chaque antenne : une précision de $\lambda/10$ est souhaitable, ce qui représente une erreur de 10^{-4} pour un réseau de 1000 λ de long. Nous avons utilisé récemment pour le réglage du grand interféromètre de Nançay (1), (2) un procédé qui nous a permis d'atteindre la précision désirable tout en demandant un très petit nombre de mesures.

Considérons un réseau de n antennes alignées, pointées dans la direction d'une source ponctuelle, ou au moins de faible diamètre et faisons le produit de la tension qui apparaît aux bornes du réseau par la tension aux bornes d'une antenne unique, ou « antenne de référence » approximativement alignée avec l'ensemble du réseau (3). Si la direction de la source fait un angle u avec la direction de visée principale du réseau, on obtient aux bornes du multiplicateur, pour une antenne de référence placée comme l'indique la figure une tension variant avec u selon

$$g(\theta) = \sum_{p=1}^{p=n} r_p \cos(p\theta - \varphi_p), \qquad \text{avec} \quad \theta = \pi \frac{d}{\lambda} u,$$

chaque terme pouvant s'écrire sous la forme

$$r_p \cos(p\theta - \varphi_p) = a_p \cos p\theta + b_p \sin p\theta,$$

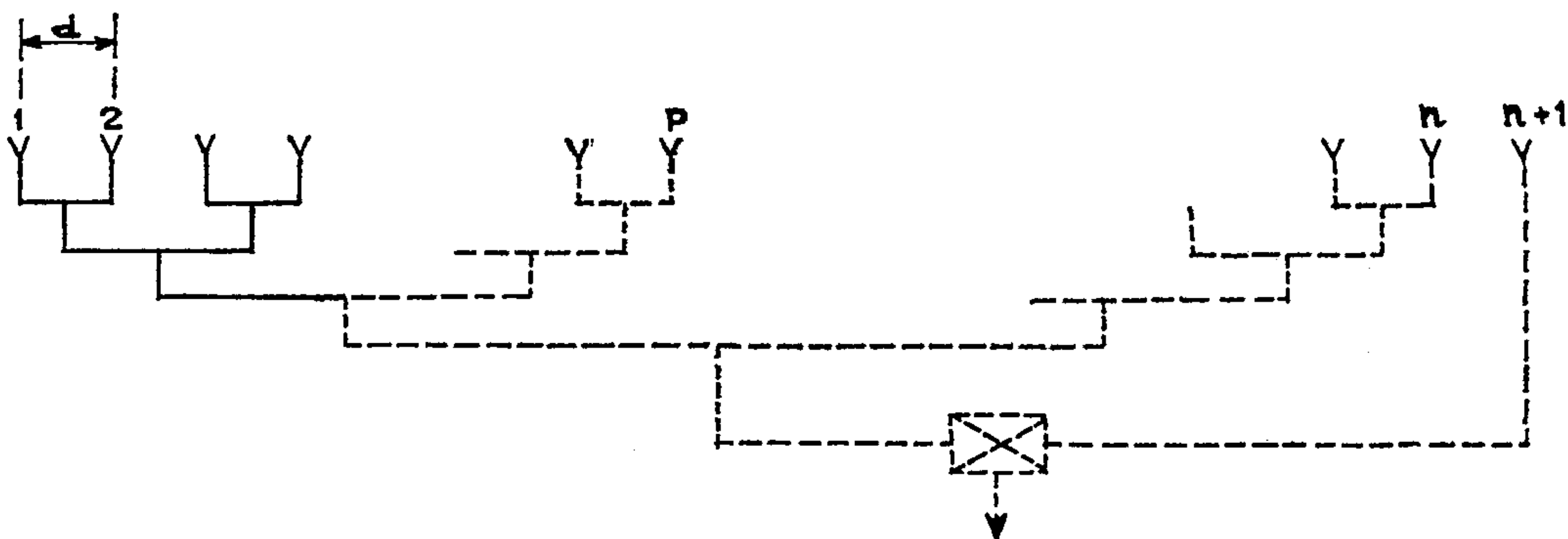
en faisant apparaître ainsi les transformées de Fourier a_p et b_p en cosinus et en sinus de la fonction périodique $g(\theta)$. On sait que la transformée de Fourier de la réponse $g(\theta)$ d'un système d'antennes peut être considéré comme sa « bande passante spatiale » (4); le $p^{\text{ième}}$ harmonique d'espace de la distribution de brillance céleste étudiée étant ici transmis par le couple formé par l'antenne de référence et l'antenne du réseau située à la distance pd de la première. Dans notre cas, le spectre des fréquences spatiales est formé par une suite de coefficients a_p et b_p non nuls aux

seules abscisses 1, ..., p, ..., n correspondant aux couples possibles. Si le réseau était parfait : antennes identiques et parfaitement mises en phase, tous ces coefficients seraient égaux et l'on aurait

$$g(\theta) = \cos\theta + \cos 2\theta + \cos 3\theta + \ldots + \cos p\theta + \ldots + \cos n\theta.$$

Dans le cas général, la contribution du couple p s'écrit : $r_p \cos(p\theta - \varphi_p)$ en faisant apparaître l'amplitude r_p et la phase φ_p de l'antenne p par rapport à l'antenne de référence. L'analyse de Fourier de la fonction $g(\theta)$ donnera immédiatement les valeurs des r et des φ pour chaque antenne (ou, ce qui revient au même des a et des b), ce qui permet de connaître les paramètres du réseau réel.

L'observation du passage d'une source ponctuelle donne expérimentalement $g(\theta)$ qu'il suffit de considérer dans l'intervalle $+\pi - \pi$ (soit $-\lambda/d \leqq u \leqq +\lambda/d$) puisqu'elle est périodique; on relève les valeurs



Comparaison du réseau (n antennes) avec l'antenne de référence.

de $g(\theta)$ en $2n$ points équidistants, ce qui est suffisant en vertu du théorème d'échantillonage. Dans les cas usuels où n est de l'ordre de quelques dizaines, le calcul numérique est extrêmement rapide et donne les séries a_p, b_p; on a

$$r_p \exp(j\varphi_p) = a_p + jb_p,$$

un diagramme vectoriel donne r_p et φ_p; on en déduit facilement les corrections nécessaires pour obtenir un réseau réglé en phase et en amplitude et ceci à partir d'une seule mesure, en principe.

Nous avons observé la radio source de l'Hydre avec les interféromètres Est-Ouest et Nord-Sud de la Station de Nançay, en prenant une de leurs propres antennes comme référence. Et nous avons pu ramener les erreurs de phase, qui étaient prépondérantes dans notre cas, à des valeurs de l'ordre de $\pm \lambda/20$.

Le diagramme de rayonnement des instruments utilisés ensuite avec leur branchement normal a été sensiblement amélioré, mais il faut remarquer que cette méthode de réglage est par son principe même très sensible à des défauts locaux, mais au contraire peu capable de mettre en évidence des irrégularités périodiques.

L'application de cette méthode n'est évidemment pas limitée aux réseaux et l'on peut envisager de l'employer pour la vérification des grands instruments : on étudierait la transformée de Fourier de la réponse sur une source ponctuelle d'un interféromètre en produit formé du grand instrument et d'une antenne de petite dimension, et il serait ainsi possible de localiser les défauts principaux de l'appareil.

(*) Séance du 17 avril 1961.

(1) E. J. Blum, A. Boischot et M. Ginat, *Ann. Ap.*, 20, 1957, p. 155.

(2) A. M. Malinge, E. J. Blum, M. Ginat et M. Parise, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2009.

(3) E. J. Blum, *Ann. Ap.*, 22, 1959, p. 139.

(4) J. Arsac, *Revue d'Optique*, 35, 1956, p. 65, 136, 396.

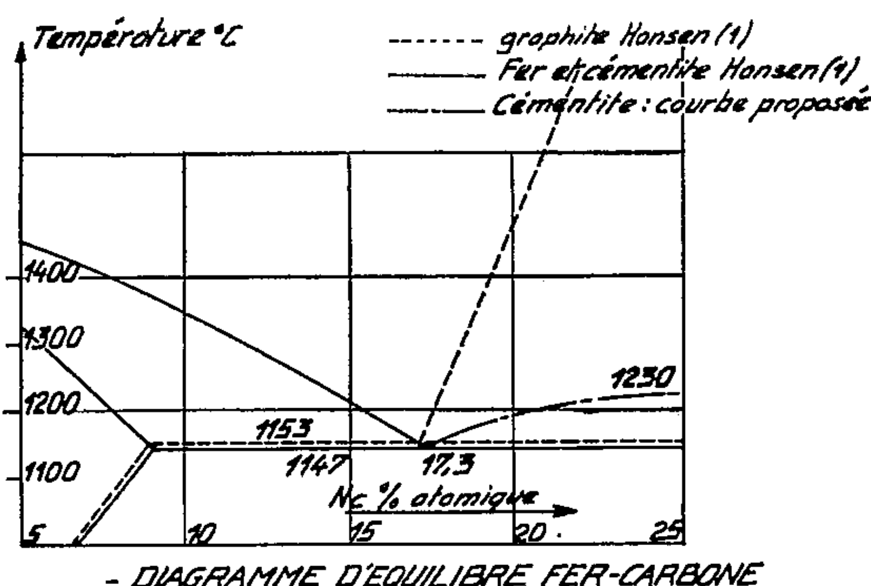
THERMODYNAMIQUE. — *Étude par calorimétrie continue de la fusion eutectique dans le système fer-carbone.* Note (*) de M. **Marc Genot**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le diagramme fer-carbone (*fig.* 1) présente suivant les constituants envisagés deux points eutectiques dont les positions sont, selon Hansen ([1]) :

eutectique fer-graphite : température 1153°C, composition 17,1 % atomique de carbone;

eutectique fer-cémentite : température 1 147°C, composition 17 3 % atomique de carbone.

On peut considérer la courbe de dépôt du graphite à partir des fontes liquides comme bien connue, mais celle de la cémentite est très incertaine.



- DIAGRAMME D'EQUILIBRE FER-CARBONE

La connaissance précise de l'une des chaleurs de fusion eutectique permettrait par l'application d'un ensemble de relations thermodynamiques de déterminer la courbe de dépôt de la cémentite et d'autres grandeurs mal connues, comme les chaleurs de dissolution du graphite et de la cémentite dans les fontes liquides.

Afin de préciser la valeur de la chaleur de fusion de l'eutectique fer-cémentite (qui précipitait spontanément dans nos conditions opératoires), nous avons essayé de la déterminer par la méthode de calorimétrie continue; puis nous avons utilisé cette chaleur de fusion pour une étude thermodynamique du point eutectique.

Nous sommes partis d'une fonte de Suède dont la composition chimique était la suivante : C, 3,2 %; Si, 0,16 %; Mn, 0,01 %; S, 0,015 %; P, 0,017 %; azote total, 48.10^{-6}.

Pour augmenter la teneur en carbone nous avons employé la méthode décrite par N. Volianik ([3]), qui consiste à ajouter du graphite à la surface du bain et à insuffler simultanément de l'azote par un tube qui plonge dans le bain.

Après ce traitement nous avons obtenu une fonte de composition suivante: C, 4,3 %; Si, 0,20 %; Mn, S, P, inchangés; azote total, 58.10^{-6}. La section de l'éprouvette de trempe montrait une structure blanche très bien cristallisée. Une micrographie sur l'éprouvette de trempe révélait une structure blanche entièrement eutectique.

Le laboratoire interne de notre calorimètre est constitué par deux enveloppes intérieures en acier inoxydable de 2/10e de millimètre d'épaisseur et une enveloppe extérieure en cuivre chromé de 5/10e de millimètre d'épaisseur. Les différentes enveloppes sont séparées et maintenues en place par de petites pièces de silice et par de la laine de silice, d'un poids total très faible.

L'enveloppe interne qui contient l'échantillon est raccordée à l'extérieur par une pièce en verre et toutes précautions sont prises pour éviter au maximum des pertes de chaleur parasites.

Les échantillons sont portés à 1 500° dans un creuset en alumine avant d'être introduits dans le calorimètre et leur température pendant l'expérience est mesurée par un thermocouple platine-platine rhodié à 10 % de rhodium.

L'analyse chimique sur certains échantillons après expérience n'a révélé aucune variation sensible de composition par rapport à la fonte de départ (exemple : C, 4,25 %; Si, 0,23 %; S, Mn, P, inchangés).

L'examen micrographique des échantillons après expérience a montré une structure entièrement eutectique, blanche.

Comme nous l'avons expliqué dans une précédente Note (2) la méthode de calorimétrie continue fournit l'enthalpie de l'échantillon en fonction de la température et la mesure de la longueur du palier eutectique fournit la chaleur de fusion eutectique. Nous avons obtenu les résultats suivants :

l	13,5	14	13,5	15
P	68,5	70,5	70,3	74,9
$L_{e,\,cem}$	56,5	57	55	57

$L_{e,cem}$ est la chaleur de fusion d'une fonte blanche eutectique en calories par gramme;
l est la longueur du palier eutectique en centimètres;
P est le poids de l'échantillon en grammes.

La valeur moyenne de $L_{e,cem}$ est 56 cal/g. L'erreur sur la détermination de la longueur de palier est certainement supérieure à la dispersion observée ci-dessus et peut être estimée par examen des courbes graphiques à $\pm$ 4 %; comme les erreurs dues à la méthode calorimétrique sont de $\pm$ 1 %, la précision globale est de $\pm$ 5 % et nous avons

$$L_{e,\,cem} = 56 \pm 3 \text{ cal/g}.$$

Pour cette même valeur on trouve dans la littérature : Umino (4) : 61 et 47 cal/g; Schmidt (5) : 59 cal/g; Wittmoser (6) : 70 cal/g. La valeur trouvée, 56 cal/g, semble donc raisonnable et nous allons l'utiliser pour

l'étude thermodynamique de la fusion eutectique dans le système Fe-C. Aux points eutectiques nous possédons quatre relations :

— deux relations (7) lient les pentes des courbes d'équilibre à la température eutectique aux chaleurs de dissolution du fer, du graphite et de la cémentite respectivement λ_1, λ_2, λ'_2 ;

— une relation obtenue par un bilan thermique aux points eutectiques lié λ_1, λ_2, λ'_2 et la chaleur de formation à 1 150°C de la cémentite à partir du fer γ et du graphite; enfin la chaleur de fusion eutectique fournit une quatrième relation.

Il y a quatre inconnues λ_1, λ_2, λ'_2 et la pente β de la courbe de dépôt de la cémentite à partir des fontes liquides. Ces quatre grandeurs peuvent donc être déterminées par la résolution du système de quatre équations dont on dispose.

Les données que nous avons adoptées sont issues, pour le diagramme d'équilibre de Hansen (1) et pour la chaleur de formation de la cémentite (pour laquelle nous avons choisi 1 700 cal/mole), de Darken et Gurry (8) et de Kelley (9). Une estimation de la précision de ces données nous a permis de faire accompagner nos résultats par un ordre de grandeur de leur précision :

$$\lambda_1 = 2\,800 \text{ cal/mole } (\pm 25\,\%), \qquad \lambda_2 = 6\,200 \text{ cal/mole } (\pm 20\,\%),$$
$$\lambda'_2 = 12\,500 \text{ cal/mole } (\pm 25\,\%), \qquad \beta = 2\,000 \text{ degré/mole } (\pm 10\,\%).$$

La valeur de β et le point de fusion de la cémentite 1 230°C fournis par Kelley (9) permettent de tracer (*fig.*) l'allure de la courbe de dépôt (métastable de la cémentite) résultat intéressant car on ne possédait jusqu'à présent aucune donnée certaine sur cette question.

Les valeurs obtenues pour λ_1 et λ_2 concordent bien avec la moyenne des valeurs bibliographiques, ce qui confirme la valeur des résultats trouvés précédemment.

(*) Séance du 17 avril 1961.

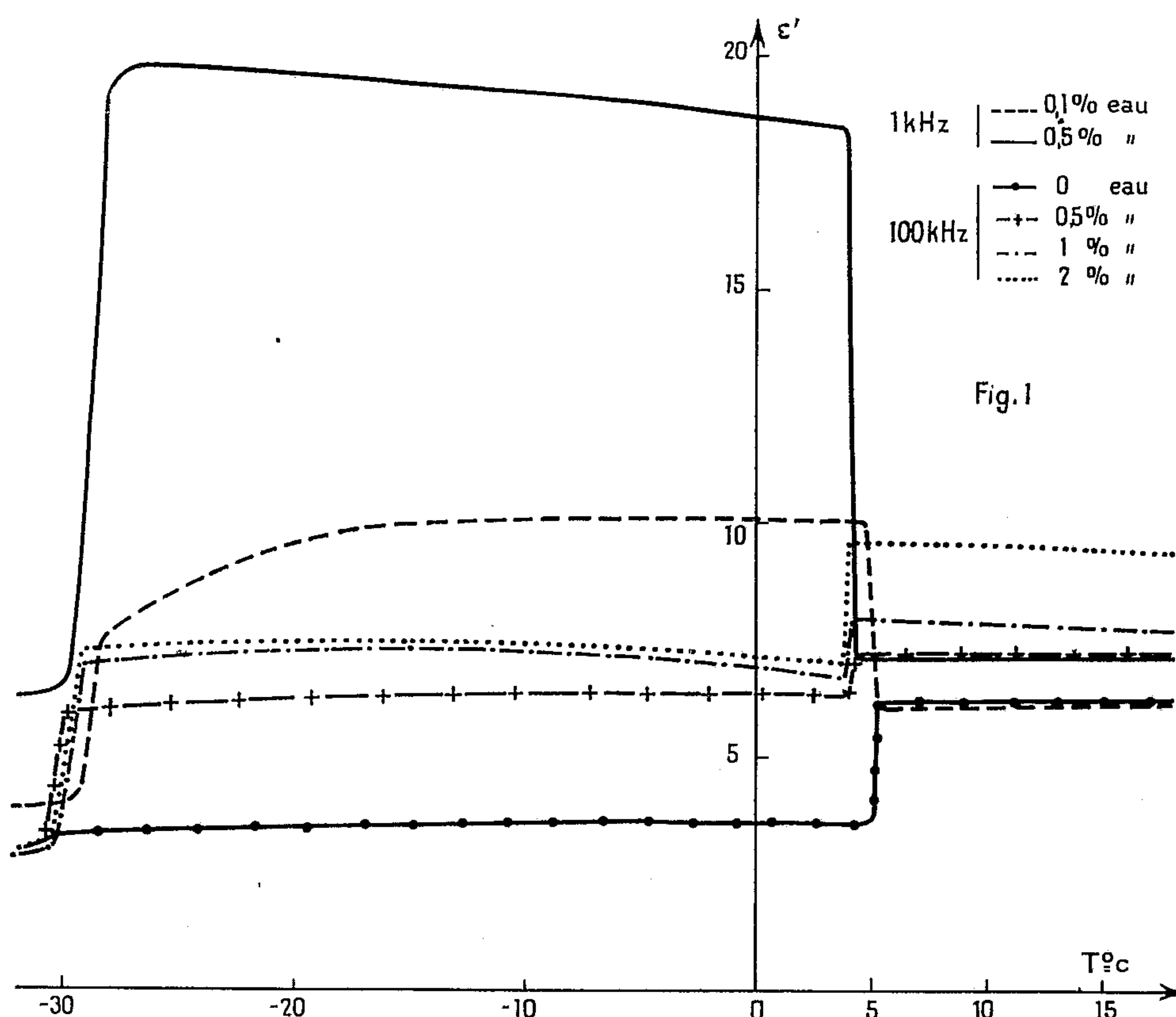
(1) M. HANSEN, *Constitution of Binary Alloys*, Mac Graw Hill, 1958.
(2) M. GENOT, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1499.
(3) N. VOLIANIK, *Fonderie*, n° 182, 1961 (sous presse).
(4) S. UMINO, *Sc. rep. Tohoku Univ.*, 23, 1935, p. 665.
(5) SCHMIDT, *Metal*, 7, 1910, p. 160.
(6) A. WITTMOSER, *Conférence aux Journées métallurgiques d'automne*, 1960, à paraître dans *Métallurgie*, 1961.
(7) R. HAGEGE, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 856.
(8) L. DARKEN et R. GURRY, *J. Metals*, 3, 1951, p. 1013.
(9) K. K. KELLEY, Bureau of Mines, Bulletin 476, Washington, 1949.

(*Laboratoire de Chimie Propédeutique, Orsay.*)

ÉLECTRICITÉ. — *Influence de faibles quantités d'eau sur le comportement diélectrique de l'acide acétique solide.* Note (*) de MM. **Ladislas Raczy**, **Eugène Constant** et **Robert Gabillard**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'exploitation d'un nouveau type de pont automatique, entièrement électronique, mis au point au laboratoire, a permis de mettre en évidence certaines particularités du mélange acide acétique-eau en phase solide. Des résultats expérimentaux sont donnés.

L'étude des changements de phase liquide ↔ solide de l'acide acétique dans un domaine de températures comprises entre + 20 et — 35° C, nous a permis de constater que l'addition de faibles quantités d'eau permettait d'obtenir un produit dont le comportement diélectrique était très différent de celui de l'acide pur.



Initialement, nous avons mesuré systématiquement la permittivité complexe ε', ε'' à la fréquence de 100 kHz. Notre travail a été grandement facilité à cette fréquence par l'utilisation d'un pont de mesure entièrement automatique réalisé au laboratoire ([1]), ([2]). Nous avons aussi été amenés par la suite à faire des mesures en fonction de la fréquence, jusqu'à des fréquences de l'ordre de 40 Hz.

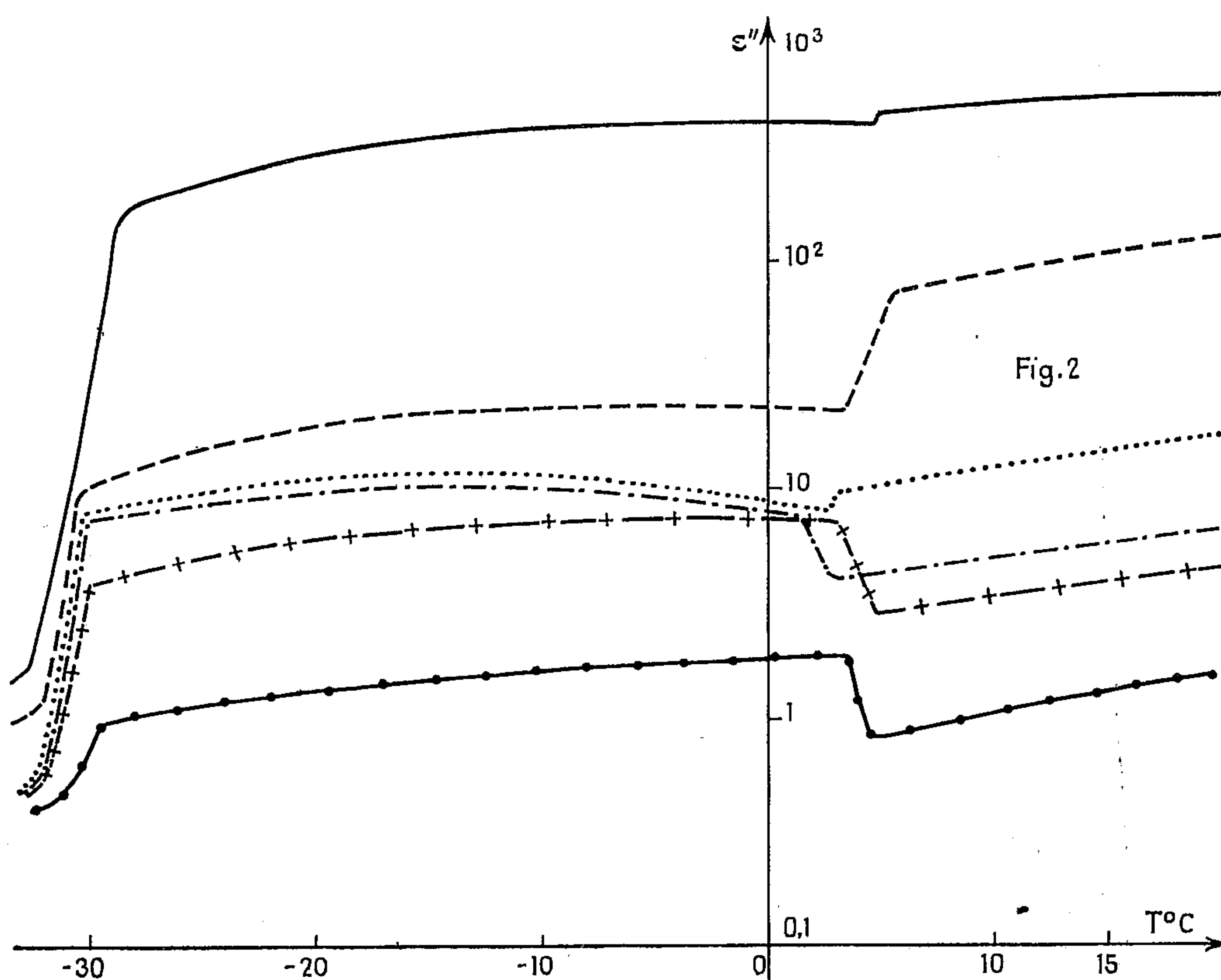
Les cellules de mesure en acier inoxydable sont de deux types :

a. cellule à électrodes coaxiales cylindriques;

b. cellule à électrodes planes.

Les mesures ont été faites successivement avec les deux types de cellule et les résultats obtenus sont indépendants des dimensions géométriques des électrodes.

Nous avons relevé les variations de ε' et ε'' en fonction de la température pour des teneurs en eau comprises entre 0 et 2 %.



Les premières courbes expérimentales portées sur les figures 1 et 2 donnent respectivement les variations de ε' et ε'' en fonction de la température à 100 et 1 kHz.

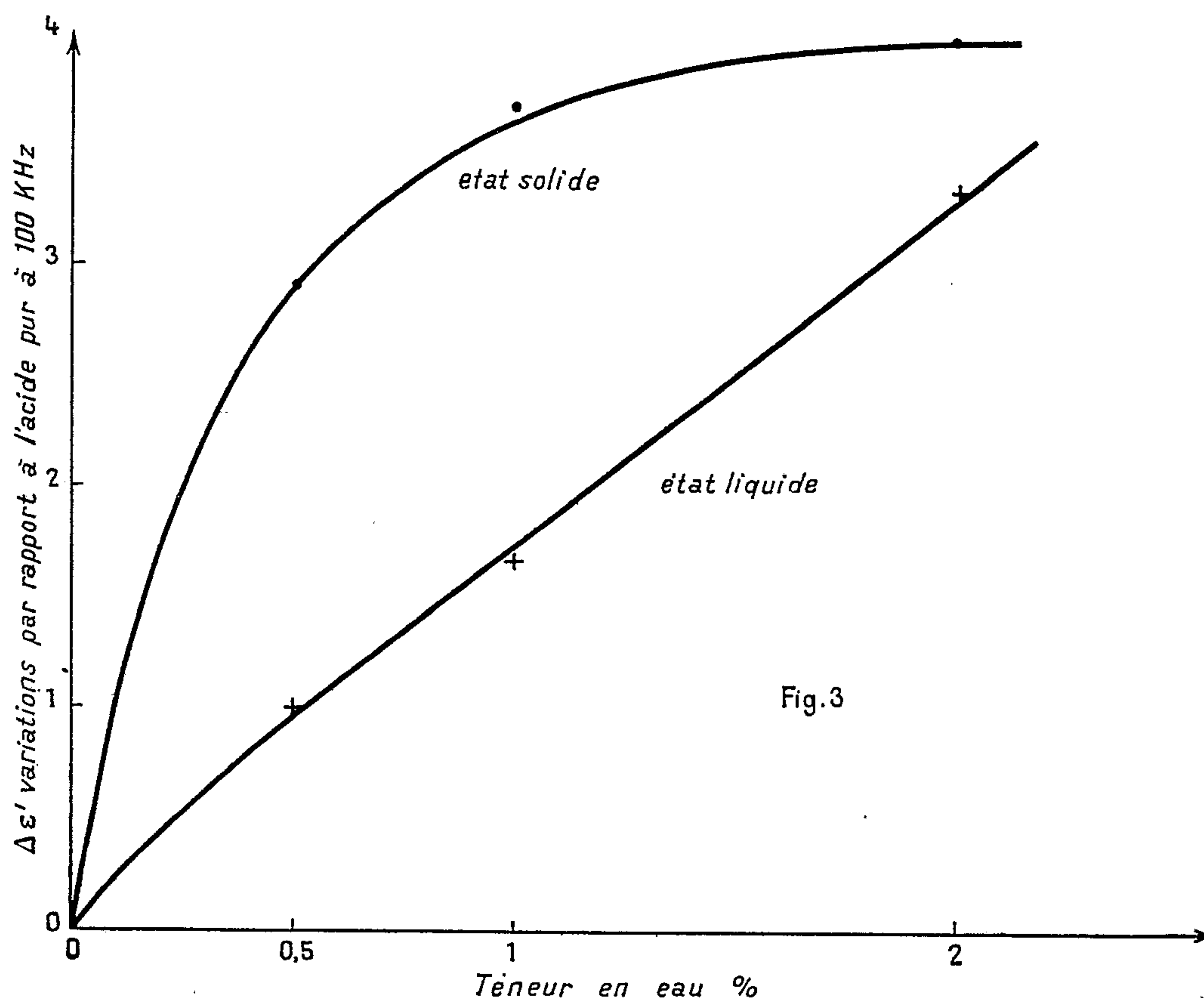
L'examen des résultats expérimentaux permet de faire quelques remarques importantes :

1° Nous observons *une variation rapide de* ε' *et* ε'' qui correspond au changement de phase liquide solide. On observe une hystérèse importante, la transition solide-liquide se produit vers 16° C tandis que la transition liquide-solide se produit vers 5° C. Ces deux températures dépendent elles-mêmes des vitesses de réchauffement ou de refroidissement.

2° *Une seconde variation de* ε' *et* ε'' *vers* — 30° C. Le point de transition étant indépendant de la teneur en eau et de la fréquence. L'écart de

températures de transition entre le réchauffement et le refroidissement est inférieur à 4° C.

3° Dans le domaine de température compris entre + 5 et — 30° C, nous obtenons *une augmentation considérable de ε' et ε'' en fonction de la teneur en eau.*



Dans la figure 3, nous avons porté les variations de ε' par rapport à l'acide pur en fonction du pourcentage d'eau, observées à 100 kHz. Ces variations sont d'autant plus remarquables que ε' est alors deux à trois fois supérieur à celui de l'acide acétique (ε' = 3,5) et à celui de la glace (ε' = 4,8).

4° Nous observons également *d'importantes variations de ε' et ε'' en fonction de la fréquence* : ε' = 20 à 1 kHz (c = 0,5 %; T = — 15° C).

Des mesures systématiques en fonction de la fréquence sont en cours, et nous pensons qu'elles permettront de préciser les phénomènes observés.

(*) Séance du 20 mars 1961.

(¹) R. Gabillard et R. Polaert, *Note sur un admittancemètre automatique* (*Colloque Ampère*, Pise, 1960).

(²) R. Gabillard et R. Polaert, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 388.

(*Laboratoires de Radioélectricité et Électronique, Faculté des Sciences, Lille.*)

SEMI-CONDUCTEURS. — *Effets thermomagnétiques ambiélectroniques et mécanisme de relaxation électronique dans les composés* III-V. Note (*) de M. **Michel Rodot**, présentée par M. Gaston Dupouy.

On calcule l'effet Nernst lorsque les électrons occupent deux bandes partiellement superposées. Cas de GaAs et de GaSb. On suggère que l'effet Nernst observé pour InAs peut être expliqué en considérant une interaction polaire écrantée.

Dans les composés III-V, les électrons entrent en interaction avec les vibrations optiques du réseau; ce mécanisme détermine la mobilité électronique de InSb, InAs, GaAs ([1]), ([2]), et probablement de tous les composés III-V ([3]). L'étude des effets thermomagnétiques a permis de confirmer cette conclusion dans le cas de InSb ([4]). Au contraire, des mesures de ces mêmes effets ont été interprétées, dans le cas de GaAs et InAs, en négligeant l'interaction électrons-vibrations optiques ([5]). La présente Note donne une interprétation différente de ces dernières mesures. L'existence de deux bandes de conduction partiellement superposées avait été négligée dans les théories antérieures des effets thermomagnétiques : son influence sera d'abord évaluée, en particulier pour GaAs et GaSb. Cet effet est notable, mais il ne peut expliquer le cas de InAs, pour lequel une autre interprétation sera proposée.

Soient m_1 et m_2 les masses efficaces, μ_1 et μ_2 les mobilités des électrons dans les bandes 1 et 2 ($m_1 < m_2$), δE l'intervalle énergétique entre les bords de ces bandes. Supposons la statistique de Boltzmann applicable (elle l'est dans le cas particulier de GaAs). Les électrons se répartissent dans les deux bandes suivant la proportion :

$$\frac{n_1}{n_2} = \left(\frac{m_1}{m_2}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\frac{\delta E}{kT}. \tag{1}$$

Le problème est analogue à celui des effets thermomagnétiques ambipolaires (électrons + trous). Nous calculerons le coefficient de Nernst B dans les champs magnétiques H faibles ($\mu_2 H < \mu_1 H < c$) :

$$B = B_1 + B_a,$$

$$\frac{e}{k} B_1 = -\frac{\mu_1}{c} \frac{\sigma_1}{\sigma} r,$$

$$\frac{e}{k} B_a = +\frac{\mu_1}{c} \frac{\sigma_1 \sigma_2}{\sigma^2} \frac{\delta E}{kT}.$$

Ici T est la température absolue, r l'indice de dispersion des électrons; σ_1 et σ_2 sont les contributions des électrons 1 et 2 à la conductivité élec-

trique totale σ. B se décompose en deux termes, dont le second B_a est le terme ambiélectronique cherché. Utilisant l'équation (1), B_a s'écrit

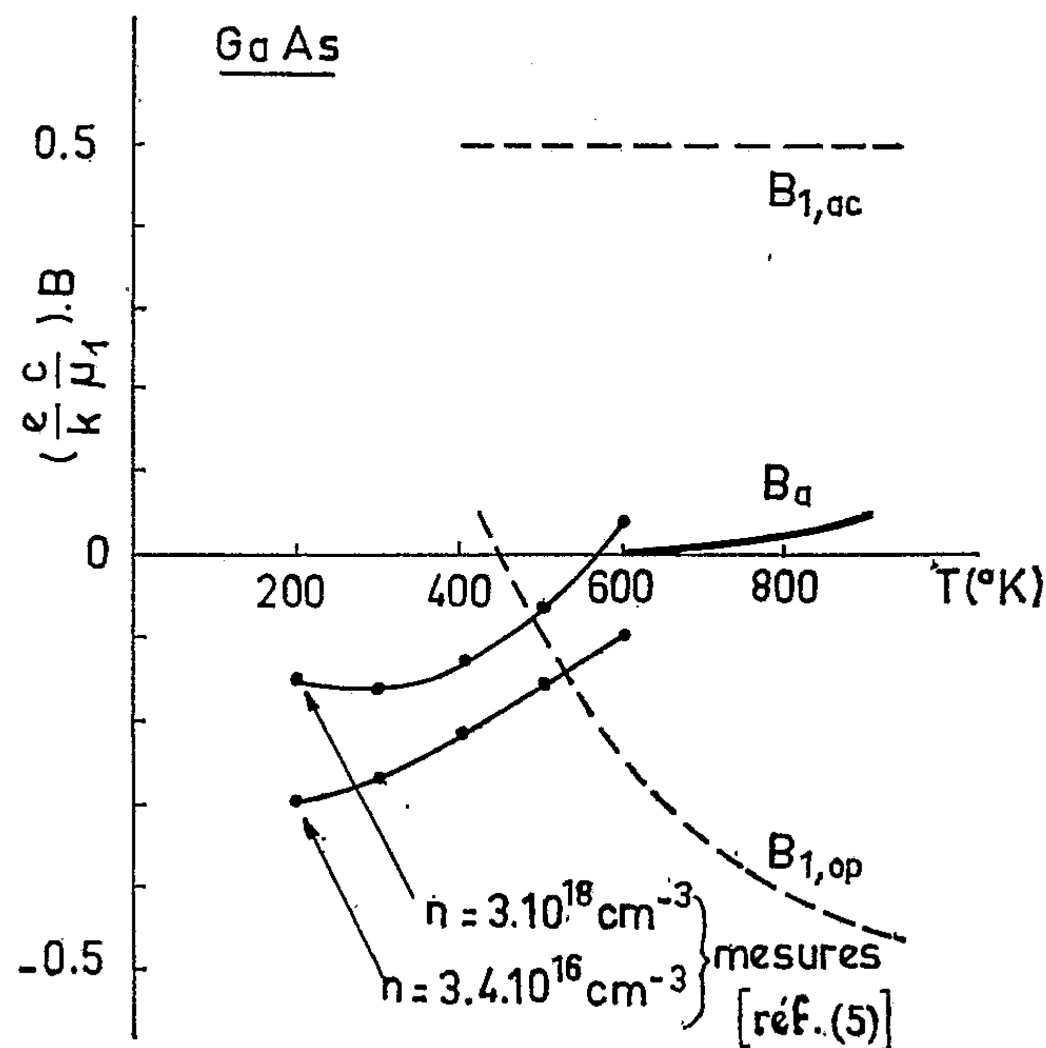
$$\frac{e}{k}\frac{c}{\mu_1}B_a = \frac{\delta E}{kT}\frac{\mu_1}{\mu_2}\left(\frac{m_1}{m_2}\right)^{\frac{3}{2}}\exp\frac{\delta E}{kT}\left[1+\frac{\mu_1}{\mu_2}\left(\frac{m_1}{m_2}\right)^{\frac{3}{2}}\exp\frac{\delta E}{kT}\right]^{-2}.$$

Si la bande 1, de plus faible masse efficace, borde la bande interdite, B_a a un signe opposé à celui du terme ambipolaire. Pour GaAs, $\mu_1/\mu_2 = 60$, $m_1/m_2 = 0{,}06$, $\delta E = 0{,}38$ eV ([2]), par suite ($ec\,B_a/k\,\mu_1$) a la valeur donnée par le tableau ci-dessous.

Effet Nernst ambiélectronique théorique pour GaAs *et* GaSb.

Température (°K)...	400.	500.	600.	700.	800.
GaAs........	0	0	+0,007	+0,015	+0,027
GaSb........	+0,19	+0,22	+0,22	+0,22	+0,21

Cette contribution ambiélectronique B_a est comparée, sur la figure 1, avec les résultats expérimentaux ([5]), d'une part, et avec la contribution propre des électrons dans la bande de faible masse efficace, d'autre part.



Cette dernière ne peut être calculée exactement, car on ignore l'indice de dispersion r convenable; aux températures élevées elle est une combinaison des termes $B_{1,\,ac.}$ et $B_{1,\,op.}$ (représentés par les courbes en pointillé) correspondant respectivement à l'interaction électrons-phonons acoustiques, et électrons-vibrations optiques. $B_{1,\,ac.}$ correspond à $r_{ac.} = -1/2$; $B_{1,\,op.}$ correspond à $r_{op.}$ variable, négatif pour les températures basses, positif et tendant vers $+ 1/2$ pour les températures de plus en plus élevées, le changement

de signe de $r_{op.}$ se produit au voisinage de la température caractéristique des vibrations optiques $T_l = \hbar \omega_l / k$ (qui vaut 400°K pour GaAs).

La figure 1 montre que les résultats expérimentaux s'expliquent bien, qualitativement, par la combinaison de ces diverses contributions. Aux basses températures, l'interaction électrons-impuretés ionisées (non représentée sur la figure) prédomine. Aux hautes températures, le terme ambiélectronique B_a est relativement petit, mais devrait être pris en considération pour une explication quantitative de l'effet Nernst, aux côtés des termes $B_{1,\,ac.}$ et $B_{1,\,op.}$. Le rôle relativement important, au-dessus de 400°K, de l'interaction électrons-phonons acoustiques est conforme aux calculs de Ehrenreich ([2]).

Dans le cas de GaSb de type *n*, si l'on en croit Sagar, cité par Hilsum ([3]), $\delta E = 0{,}08$ eV, $m_1/m_2 = 0{,}21$: l'effet ambiélectronique devrait être particulièrement important (tableau). L'effet Nernst des électrons n'a pas encore été mesuré dans ce composé.

Dans l'arséniure d'indium, par contre, nous ne pensons pas que la contribution ambiélectronique puisse être à l'origine du désaccord total entre la théorie d'Ehrenreich ([1]) et l'effet Nernst mesuré aux températures élevées ([5]). Mais on peut observer que les échantillons mesurés étaient très impurs : la fréquence de plasma ω_p y était plusieurs fois supérieure à ω_l. Comme, dans ces conditions, l'interaction électrons-phonons optiques est perturbée par un effet d'écran important ([1]), nous suggérons que cet effet d'écran soit tenu pour responsable de l'anomalie de signe de l'effet Nernst observée aux températures élevées. Si cette hypothèse était vérifiée, la prédominance de l'interaction polaire dans tous les composés III-V pourrait être affirmée, compte tenu de l'ensemble des résultats expérimentaux.

(*) Séance du 17 avril 1961.

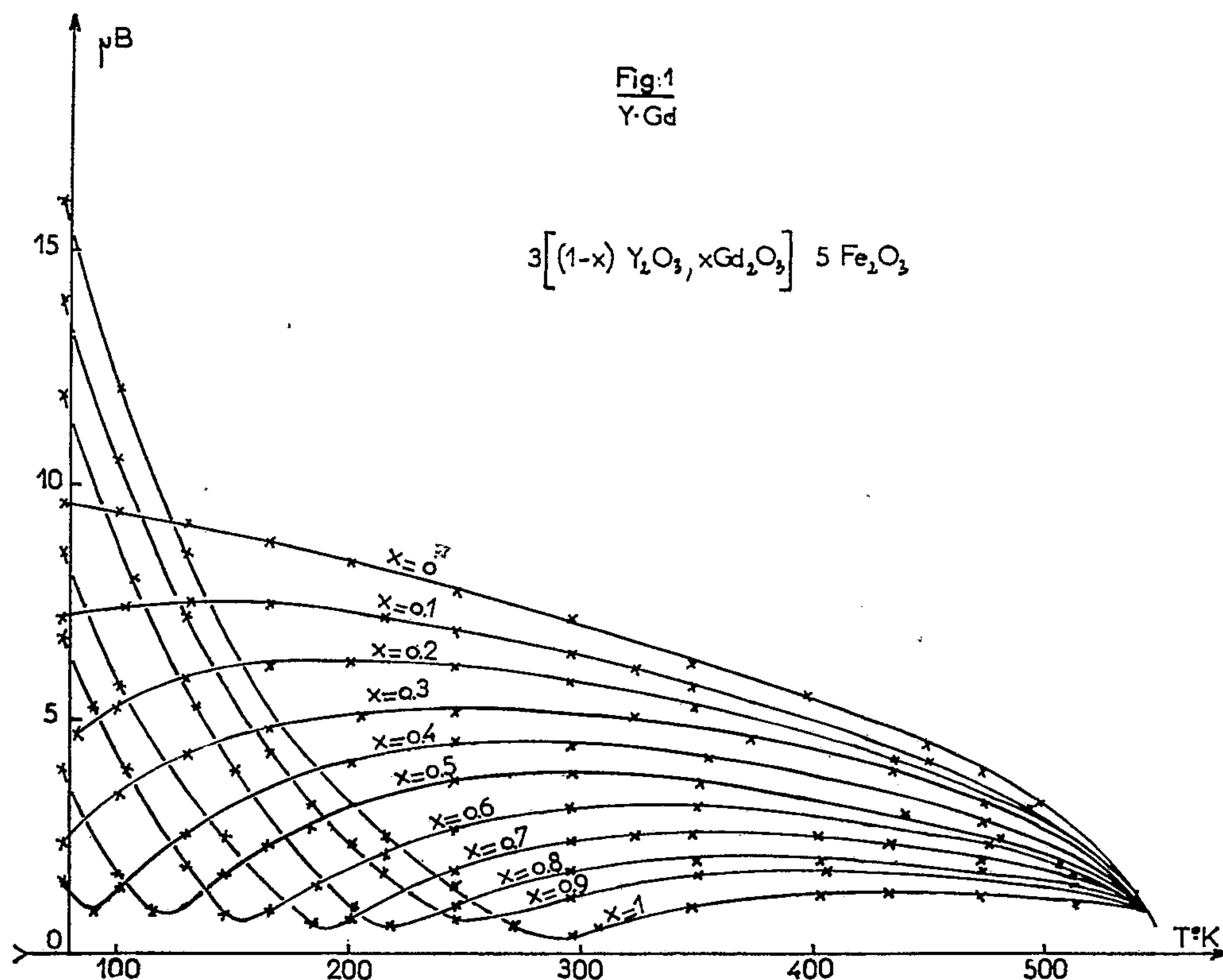
([1]) H. Ehrenreich, *J. Phys. Chem. Solids*, 2, 1957, p. 131; 9, 1959, p. 129; 12, 1959, p. 97.
([2]) H. Ehrenreich, *Phys. Rev.*, 120, 1960, p. 1951-1963.
([3]) C. Hilsum, *Proc. Phys. Soc.*, 76, 1960, p. 414.
([4]) M. Rodot, *Ann. Phys.*, 5, 1960, p. 1085-1142.
([5]) O. V. Emelyanenko et D. N. Nasledov, *Fiz. Tverd. Tela*, 1, 1959, p. 985; O. V. Emelyanenko, N. V. Zotova et D. N. Nasledov, *Ibid.*, 1, 1959, p. 1868.

(*Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

MAGNÉTISME. — *Sur les propriétés des grenats mixtes d'yttrium-gadolinium.* Note (*) de MM. **Avénir Vassiliev**, **Jean Nicolas** et **Mieczyslaw Hildebrandt**, transmise par M. Gabriel Foëx.

Les moments à saturation σ_{μ_b} des substances répondant à la formule $3(1 - x) Y_2O_3$, $3x Gd_2O_3$, $5 Fe_2O_3$ ont été mesurés en fonction de la température. Les points de Curie et de compensation en ont été déduits. Des valeurs expérimentales sont comparées à celles déjà connues. Les valeurs des facteurs gyromagnétiques efficaces g_{eff} ont été mesurées à 9 535 Mc/s.

Les substances répondant à la formule $3(1 - x) Y_2O_3$, $3x Gd_2O_3$, $5 Fe_2O_3$ avec $x = (0; 0,1; \ldots; 0,9; 1)$ ont été préparées par la méthode de réaction à l'état solide à haute température à partir d'oxydes de pureté garantie supérieure à 99,9 %. La préparation comprenait les opérations suivantes : le broyage des oxydes en poudre, la calcination pendant 2 h à 900° C,



le rebroyage en poudre des produits calcinés, le pressage en pastilles à 1,5 t/cm² et le frittage à 1350°C pendant 3 h.

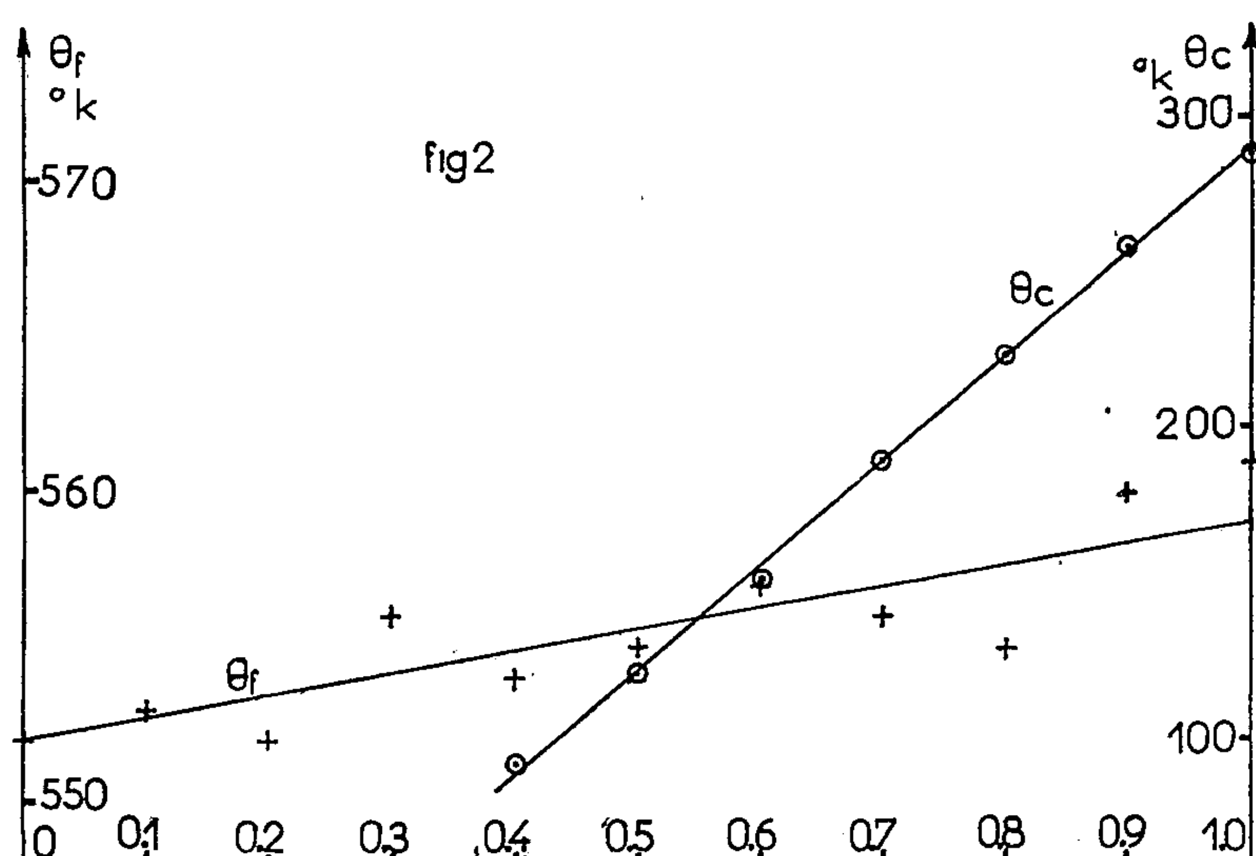
Les mesures des moments σ_{μ_b} en fonction de la température T ont été effectuées par la méthode de Weiss à partir de 78°K dans un champ H = 7 000 Oe. L'erreur relative de la mesure est estimée à moins de 2.10^{-2}.

Les courbes $\sigma_{\mu_b} = f(T)$ ont été représentées sur la figure 1. Les moments à saturation vrais $\sigma_{s\mu_b}$ sont déterminables en appliquant la relation

$$(1) \qquad \sigma_{\mu_b} = \sigma_{s\mu_b} + \chi H.$$

Les mesures de χ n'ont pas été effectuées. R. Pauthenet [1] les donne ainsi que $\sigma_{s\mu_b} = f(T)$ pour $x = 0$ et $x = 1$. Pour $x = 0$, la valeur de σ_0 extrapolée à 0°K en utilisant le graphique $\sigma_{\mu_b} = f(T^{3/2})$ donne $\sigma_0 = 9,98\ \mu_b$. La valeur théorique est 10 μ_b. Le résultat trouvé est légèrement plus proche du résultat de M. A. Gilleo et S. Geller [2] : 9,92 μ_b que de celui de R. Pauthenet : 9,44 μ_b.

Aux points de compensation les courbes expérimentales $\sigma_{\mu_b} = f(T)$ n'atteignent pas la valeur zéro du fait que la relation (1) n'a pas été appliquée et il n'est pas exclu qu'une légère insuffisance de diffusion au cours du frittage entraîne une certaine dispersion dans la répartition des ions Y^{+++} et Gd^{+++}.



Les points de Curie θ_f et les points de compensation θ_c déduits des courbes $\sigma_{\mu_b} = f(T)$ sont représentées sur la figure 2. Ces valeurs sont en excellent accord avec celles de G. Villers [3]. Pour $x = 0$, la valeur de $\theta_f = 552$°K est par contre légèrement différente de celle donnée par R. Pauthenet [2] : 560°K. Pour $x = 1$, la valeur trouvée : 562°K est en bon accord avec celle de R. Pauthenet [2] : 564°K.

Les valeurs du facteur gyromagnétique efficace g_{eff} et de la largeur de la raie de résonance, ΔH, ont été relevées de $x = 0$ à $x = 0,9$ inclus, à la température ambiante et à 9 535 Mc/s à l'aide d'un appareil à cavité résonnante, le champ magnétique statique étant mesuré par une méthode utilisant la résonance nucléaire. L'erreur relative sur la mesure de ces

valeurs de g_{eff} est estimée à moins de 10^{-3}. Ces valeurs sont données dans le tableau suivant.

x.	0.	0,1.	0,2.	0,3.	0,4.	0,5.	0,6.	0,7.	0,8.	0,9.	1.
g_{eff}.......	2,018	2,020	2,020	2,036	2,034	2,045	2,057	2,091	2,141	2,242	-
ΔH (Oe)...	47	49	61	113	146	184	242	295	436	508	-

Les valeurs de $g_{eff}(x = 0) - g_{eff}(x)$ et ΔH accusent une variation exponentielle avec x, pour $x > 0,3$. A. H. Sirvetz ([4]) trouve pour $x = 0$, 0,25, 0,50 et 0,75 des valeurs plus faibles que les précédentes. Cependant, à défaut de la connaissance de la précision sur la mesure de ces dernières, il ne paraît pas possible de discuter les différences observées.

(*) Séance du 17 avril 1961.

(1) R. PAUTHENET, *Thèse*, Grenoble, juillet 1957.

(2) M. A. GILLÉO et S. GELLER, *J. Appl. Phys.*, mars 1958, p. 381.

(3) G. VILLERS, J. LORIERS et C. CLAUDEL, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 710.

(4) A. H. SIRVETZ et J. E. ZNEIMER, *J. Appl. Phys.*, mars 1958, p. 431.

ÉLECTRONIQUE. — *Sur l'instabilité des faisceaux électroniques en champs croisés en présence d'une perturbation se propageant obliquement.* Note (*) de MM. **Bernard Glance** et **Georges Mourier**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans une Note précédente ([1]), B. Epsztein a étudié un faisceau électronique plan mince et très large se déplaçant à une vitesse v_0 perpendiculairement à des champs électrique et magnétique continus E_0 et B mutuellement orthogonaux, ces trois vecteurs définissant un système de coordonnées x, y, z. Il a montré que ce type d'écoulement électronique est instable. Si une perturbation uniforme dans la direction z et périodique dans le temps est appliquée au faisceau, celle-ci croît au cours du déplacement des électrons suivant le terme :

(1) $$P_0 = e^{j\omega\left(t-\frac{x}{v_0}\right)} e^{\gamma_0 x},$$

avec

(2) $$\gamma_0 = \frac{\sigma_0 e\omega}{2\varepsilon_0 m v_0} \frac{1}{\frac{e}{m}B} \frac{1}{v_0},$$

où σ_0 est la charge par unité de surface du faisceau; e et m sont la charge et la masse de l'électron, ε_0 la constante diélectrique du vide. Ce type d'instabilité a reçu le nom d' « effet Diocotron ».

On va considérer ici la stabilité du même système relativement à des perturbations non uniformes dans la direction du champ magnétique, et l'on se restreindra d'abord à des variations périodiques. On cherche donc des solutions caractérisées par le facteur

(3) $$P = e^{j(\omega t - \beta x)} e^{-j\alpha z}.$$

L'on introduit l'angle φ que font la direction de propagation de l'onde et celle des électrons. On peut écrire

(4) $$\operatorname{tg}\varphi = \frac{\mathcal{R}e(\alpha)}{\mathcal{R}e(\beta)} \simeq \frac{\alpha}{\beta}.$$

Ce cas diffère du précédent en ce que la perturbation comporte maintenant des composantes de champ électrique et de mouvement dans la direction du champ magnétique continu. Ceci modifie notamment la perturbation $\delta\sigma$ de densité de charge d'espace. L'équation de continuité appliquée au système plan conduit à la valeur

(5) $$\delta\sigma = -j\sigma_0(\beta\delta x + \alpha\delta z),$$

δx et δz étant les perturbations de position des électrons. On voit que les mouvements dans la direction de z peuvent avoir pour effet de diminuer

la perturbation de charge et c'est effectivement ce qui se produira puisque les paquets d'électrons tendront à se déconcentrer dans la direction z. Les équations de mouvement s'écrivent

$$\delta\ddot{x} - \frac{e}{m}\mathrm{B}\delta\dot{y} = \frac{e}{m}\mathrm{E}_x, \tag{6}$$

$$\delta\ddot{y} + \frac{e}{m}\mathrm{B}\delta\dot{x} = \frac{e}{m}\mathrm{E}_y, \tag{7}$$

$$\delta\ddot{z} = \frac{e}{m}\mathrm{E}_z. \tag{8}$$

On sait que les accélérations transversales au champ magnétique jouent un rôle très faible dans la dynamique de ce type d'ondes : les mouvements transversaux sont donc amortis par le champ magnétique tandis que les mouvements longitudinaux sont libres. Il suffira donc d'une faible valeur de E_z, donc de φ pour annuler la composante de $\delta\sigma$ due à δx [équation (5)].

En négligeant les termes d'accélération transversale, l'analyse donne pour β les valeurs

$$\beta = \frac{\omega}{v_0} \pm j\gamma_0\sqrt{1 - \frac{\sin^2\varphi}{\cos\varphi}\,\frac{e}{m}\,\frac{\mathrm{B}}{v_0\gamma_0}}. \tag{9}$$

Le gain exponentiel, qui décrit l'instabilité, est maximal lorsque φ est nul. Il disparaît pour un angle limite défini par

$$\frac{\sin^2\varphi}{\cos\varphi} = \frac{\gamma_0 v_0}{\frac{e}{m}\mathrm{B}}. \tag{10}$$

Pour des faisceaux minces, le terme de droite est petit et l'on a

$$\varphi_0 \simeq \pm\sqrt{\frac{\gamma_0 v_0}{\frac{e}{m}\mathrm{B}}}. \tag{12}$$

On voit donc que seules seront amplifiées notablement les modulations présentant une variation très lente dans la direction du champ magnétique.

Ce type d'amplification est souvent invoqué pour expliquer le bruit élevé des tubes électroniques à champs croisés. La modulation initiale de bruit doit être décomposée en intégrale de Fourier dans la direction z et il apparaît que seules les composantes présentant une corrélation dans cette direction sont amplifiées.

(*) Séance du 5 avril 1961.

(1) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1425.

ÉLECTRONIQUE. — *Pertes caractéristiques d'énergie des électrons dans le cadmium, le tellure et le sélénium.* Note de MM. **Ferdinand Pradal** et **Claude Gout**, présentée par M. Gaston Dupouy.

Les pertes caractéristiques d'énergie des électrons dans les éléments suivants : Cd, Te, Se, sont analysées. Les résultats sont comparés aux mesures d'absorption dans l'ultraviolet. Pour le cadmium, les effets de l'oxydation sous le faisceau électronique sont mis en évidence.

Au cours d'un travail concernant les pertes caractéristiques d'énergie subies par un faisceau d'électrons de 20 keV dans certains composés [1], nous avons été conduits à étudier les spectres caractéristiques de quelques-uns des composants : Cd, Te, Se. C'est l'analyse de ces résultats que nous présentons ici. Les objets sont des films minces obtenus par évaporation thermique et le spectrographe est du type magnétique [2].

Rappelons que les phénomènes d'interaction qui provoquent les pertes caractéristiques d'énergie des électrons dans les solides ont été interprétés en faisant appel soit à des oscillations de plasma, soit à des collisions individuelles. On peut obtenir des renseignements sur ces phénomènes à partir de plusieurs critères, notamment l'évolution du spectre avec l'angle de diffusion, la comparaison des résultats avec les courbes de pouvoir réflecteur et d'absorption des films étudiés dans l'ultraviolet à vide.

Cadmium. — Le relevé microphotométrique de l'un des spectres obtenus est montré sur la figure 1. Nous voyons la présence d'une raie fine et intense qui correspond à une perte d'énergie de 10 eV. Cette valeur est en bon accord avec l'énergie des oscillations $\hbar\omega_p = 11$ eV calculée avec les seuls électrons de valence. Divers expérimentateurs [3] ont donné pour la perte principale d'énergie la valeur de 20 eV, ce qui a conduit à admettre la contribution des électrons de la couche *d* sous-jacente [4]. La mise en évidence d'une raie fine à 10 eV semble écarter cette contribution.

L'origine collective de cette raie est cependant sujette à caution. En effet, nous n'avons pas enregistré de variation appréciable du spectre dans l'intervalle de diffusion angulaire 0-3°, alors que dans le cas de l'aluminium, certaines raies sont dédoublées lorsque l'angle de diffusion atteint l'angle limite $\theta_c \sim 1°$ [2], angle qui est pour le cadmium de l'ordre de 0°,6 dans les conditions de l'expérience.

Cette différence par rapport à l'aluminium se retrouve dans les résultats concernant le pouvoir réflecteur et l'absorption des couches minces dans l'ultraviolet [5]. Pour l'aluminium, il y a une discontinuité de transparence au voisinage de 15 eV alors que pour le cadmium il ne semble exister rien de semblable dans le domaine allant de 8 à 27 eV. Il serait toutefois souhaitable d'avoir des résultats plus détaillés à ce sujet.

Nous dirons encore que nous avons photographié des spectres caractéristiques de l'aluminium comprenant jusqu'à neuf raies fines équidistantes et que pour les nombreux échantillons de cadmium étudiés nous n'avons pas observé d'autre raie fine que celle située à 10 eV.

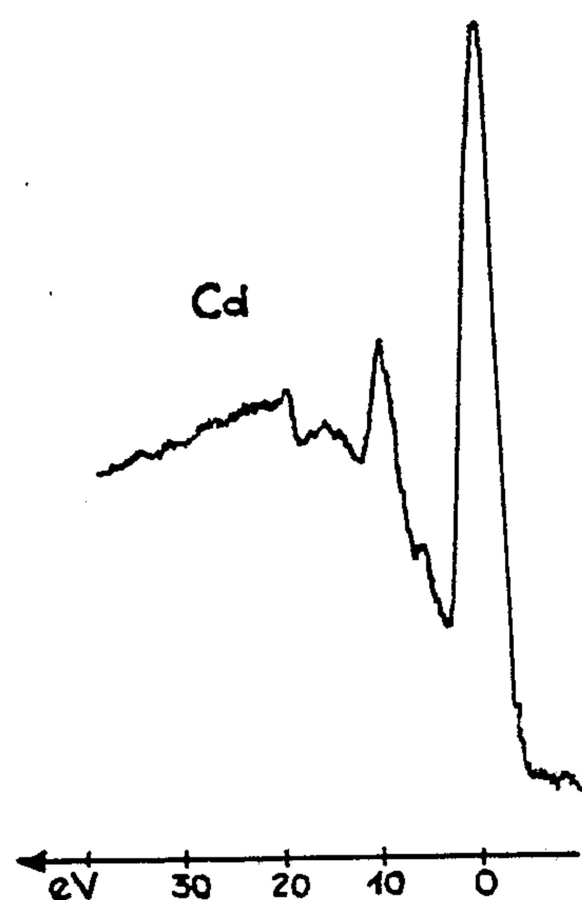


Fig. 1.

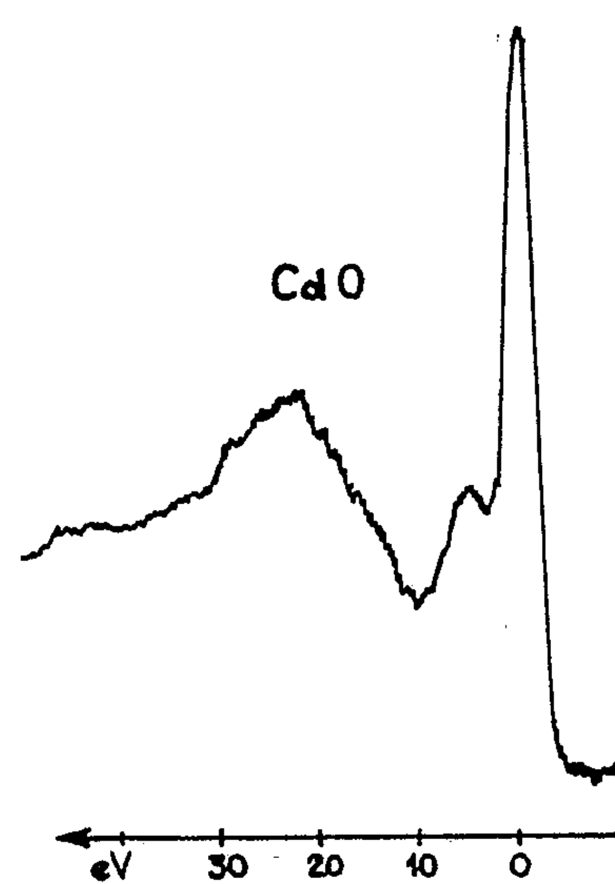


Fig. 2.

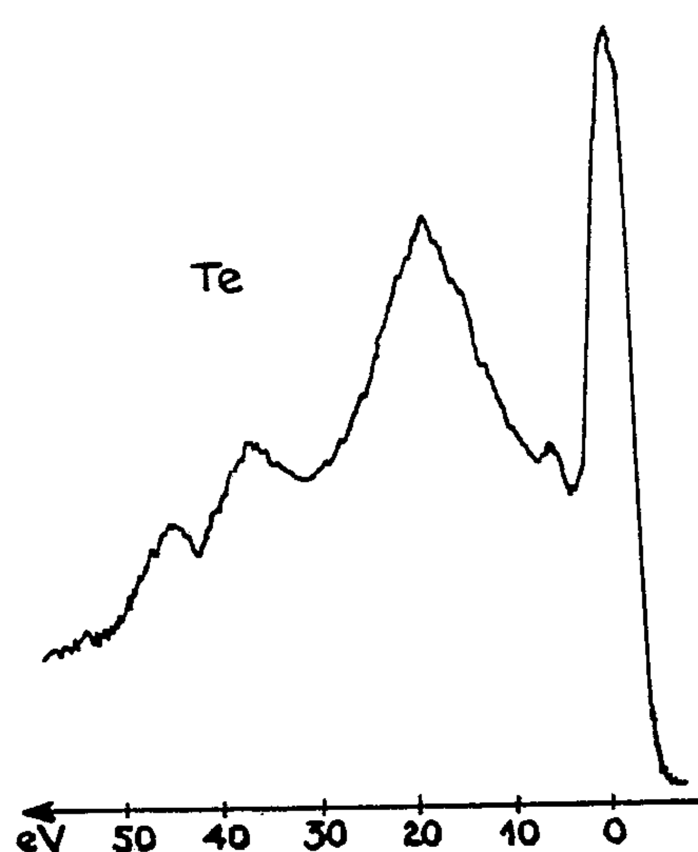


Fig. 3.

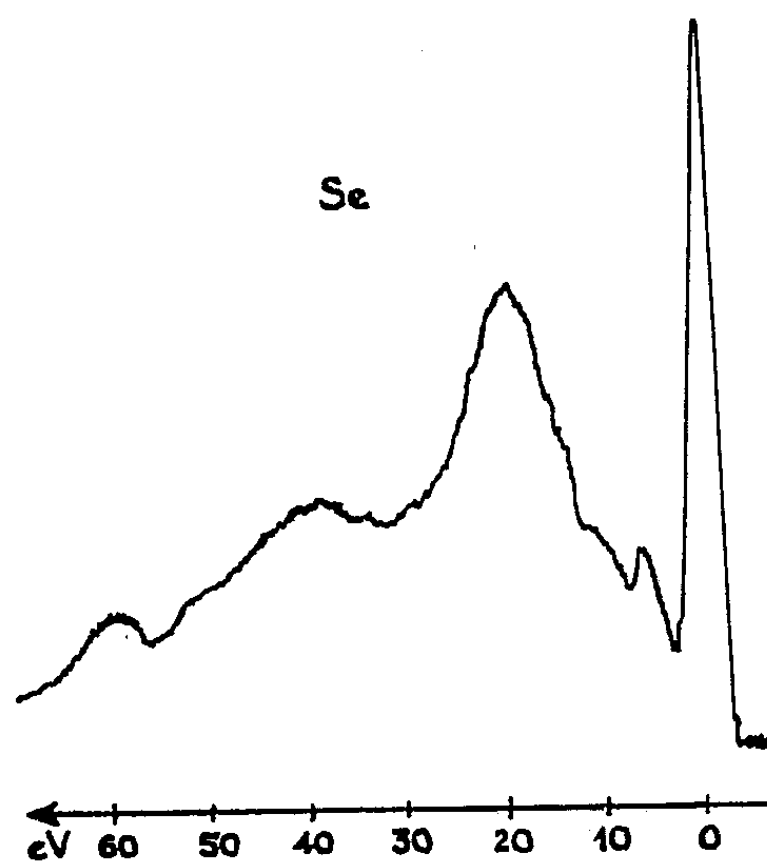


Fig. 4.

Le relevé montre deux autres raies, l'une à 6 eV, l'autre, large autour de 19,5 eV.

Influence de l'oxydation. — Si l'on prolonge la durée d'exposition du film au faisceau électronique, tout en photographiant les spectres à des intervalles de temps réguliers, on constate que des changements interviennent au bout de quelques minutes : la raie à 10 eV disparaît, le spectre

comprend une raie fine et de faible intensité à 5 eV et une raie très large autour de 22,5 eV (*fig.* 2). Il s'agit d'un cas d'oxydation sous le faisceau. En effet, un film de cadmium recuit à l'air pendant quelques heures donne ce même spectre qui ne doit pas être pris pour le spectre caractéristique du cadmium.

Tellure. — Le spectre est formé de deux raies principales à 18,5 et 36 eV (*fig.* 3) pouvant provenir d'oscillations collectives ($\hbar\omega_p = 16$ eV) et de deux autres raies à 6 et 46 eV. Cette dernière valeur est à rapprocher des maximums d'absorption dans l'ultraviolet enregistrés autour de 42 eV et qui correspondent à des transitions d'électrons $4d$ vers la bande de conduction ([6]).

Sélénium. — Les raies sont situées à 6,5, 20, 40 et 60 eV (*fig.* 4). Ces valeurs coïncident avec celles données par Friedmann ([7]). Les raies à 20 et 40 eV pourraient provenir de l'excitation d'un et deux plasmons respectivement ($\hbar\omega_p = 18$ eV) mais la raie à 60 eV, plus fine, peut provenir de la transition d'électrons $3d$ vers la bande de conduction. La courbe d'absorption dans l'ultraviolet ([6]) présente en effet une série de maximums autour de 55 eV.

([1]) Les résultats seront présentés dans une prochaine publication.

([2]) CH. FERT et F. PRADAL, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 54; F. PRADAL, *Thèse*, Toulouse, 1959.

([3]) *Voir* par exemple W. KLEINN, *Optik*, 2, 1954, p. 226.

([4]) PH. NOZIÈRES et D. PINES, *Phys. Rev.*, 109, 1958, p. 1062.

([5]) W. C. WALKER, O. P. RUSTGI et G. L. WEISSLER, *Bull. Ann. Phys. Soc.*, n° 3, 8, 1958, p. 414.

([6]) S. ROBIN-KANDARE, *Journal de Recherches du C. N. R. S.*, n° 49, 1959, p. 311.

([7]) H. FRIEDMANN, *Naturwiss.*, 24, 1954, p. 569.

(*Laboratoire d'Optique électronique du C. N. R. S., Toulouse.*)

DIFFRACTION DES ÉLECTRONS. — *Étude théorique de la répercussion, sur les diagrammes Debye-Scherrer, des défauts de croissance des petits cristaux homoatomiques* CFC. Note de MM. **Paul Larroque** et **Nguyen Quat Ti** présentée par M. Gaston Dupouy.

Lors de l'augmentation du nombre de plans fautifs, le profil de la fonction d'interférence évolue progressivement du profil de la structure CFC à celui de la structure HC.

A. Guinier [1] a prévu que les défauts de croissance, dans un réseau cubique compact, ont pour effet de déplacer les maximums de diffraction. Cependant, une étude directe des intensités Debye-Scherrer diffractées par les petits cristaux imparfaits, n'avait, à notre connaissance, jamais encore été présentée.

La méthode consiste à calculer [2] par la formule de Debye [3] la *fonction d'interférence* G de cristaux d'imperfection croissante.

Le cristal de référence est un cristal CFC *parfait* cubo-octaédrique de 309 atomes, obtenu en enlevant 7 atomes à chaque sommet d'un cube d'arête 4 a, par une troncature (111). Nous le désignerons en décrivant la succession des plans compacts, soit :

(I) CABCABCAB.

Les cristaux *fautifs* peuvent alors être représentés par :

(II) B A C B $\underline{A}$ B C A B (1 défaut dans le plan moyen),
(III) C B A $\underline{C}$ A $\underline{B}$ A C B (2 défauts encadrant le plan moyen et distants de $2c$),
(IV) A C $\underline{B}$ C A B $\underline{C}$ B A (2 défauts encadrant le plan moyen et distants de $4c$),
(V) A B $\underline{C}$ B $\underline{A}$ B $\underline{C}$ B A (3 défauts).

La présence des défauts faisant apparaître, au sein du cristal, des séquences HC, nous avons effectué également le calcul dans le cas où le cristal serait entièrement HC, soit :

(VI) ABABABABA.

Tous ces cristaux ont le *même nombre d'atomes*, 309 [4], et sensiblement la même forme, à peu près sphérique. Compte tenu des résultats précédemment obtenus dans l'étude de l'effet de forme des petits cristaux [5], on peut estimer que les différences observées dans la répartition des intensités diffractées par les divers cristaux étudiés sont *la conséquence des seuls défauts*.

Sur la figure 1, on constate une évolution progressive du diagramme CFC vers le diagramme HC. On notera en particulier que, lorsqu'on passe du cristal (I) au cristal (VI) :

— le maximum 200 disparaît peu à peu;

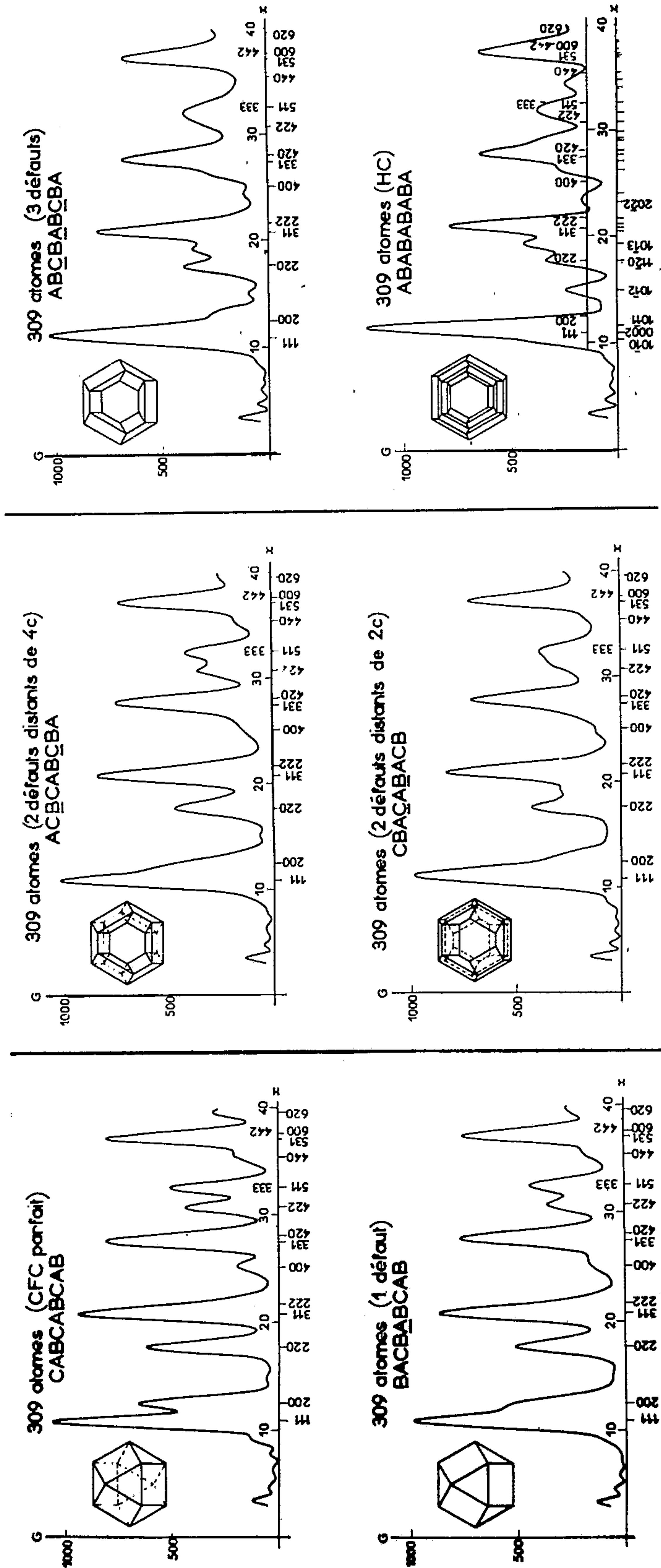


Fig. 1. — Fonction d'interférence des six cristaux étudiés contenant tous 309 atomes. La succession des plans (111) est rappelée pour chacun d'eux. A gauche de chaque courbe est représentée une vue de dessus du cristal selon l'axe $\vec{c}$.

— l'intensité du maximum 220 est réduite de 50 % environ, en même temps que le contraste de ce pic diminue fortement;

— les deux anneaux voisins 422 et 511 font place à un maximum unique.

L'évolution précédemment notée est confirmée par une étude locale du premier maximum (*fig.* 2) qui, décalé de 0,55 % vers *la gauche* pour le cristal (I), est déplacé de 3,4 % vers *la droite* pour le cristal (V) et tend

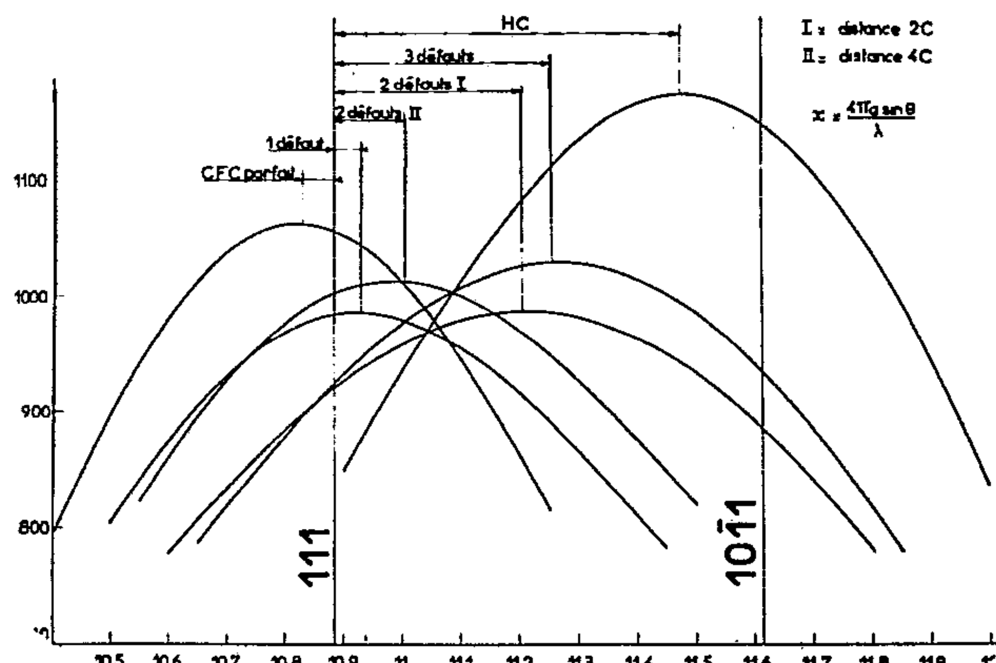


Fig. 2. — Étude locale du premier maximum.
Les échelles sont les mêmes pour les six courbes.

visiblement vers le premier maximum HC. D'ailleurs, si l'on tient compte des valeurs relatives des intensités du « triplet hexagonal » de l'édifice indéfini, respectivement proportionnelles à 6, 8 et 36 pour les anneaux $10\bar{1}0$, 0002 et $10\bar{1}1$ il est aisé de comprendre que ce premier maximum HC n'est autre que le *troisième* terme du triplet, non encore résolu pour 309 atomes.

Il ressort de cette étude que la méthode Debye-Scherrer ne peut que difficilement permettre une discrimination entre des petits cristaux qui, d'une part, seraient très riches en défauts et, d'autre part, auraient subi un total changement de phase cristalline CFC → HC.

(1) A. GUINIER, *Théorie et technique de la Radiocristallographie*, Dunod, Paris, 1956, p. 557.

(2) Les calculs ont été effectués sur l'ordinateur I. B. M. 650 de l'Institut de Calcul Numérique de la Faculté des Sciences de Toulouse.

(3) A. GUINIER, *Loc. cit.*, p. 428.

(4) Pour sauvegarder cette condition, nous avons, dans les cristaux (III), (IV) et (V), laissé les faces extrêmes (111) incomplètes, en respectant toutefois la symétrie autour de l'axe $\vec{c}$.

(5) P. LARROQUE, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2909.

(*Laboratoire d'Optique électronique du C. N. R. S., Toulouse.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Étude d'une jonction P-N isolée, en fonction de l'éclairement reçu et de la température.* Note (*) de MM. **Georges-Albert Boutry** et **Marcelo Robert**, présentée par M. Louis Leprince-Ringuet.

L'étude théorique fait appel aux relations classiques suivantes ([1]).

Caractéristique tension-courant de la jonction :

$$j = j_0\left[e^{\frac{qv}{kT}} - 1\right] - j_\varphi = j_0\left[e^{\frac{qv}{kT}} - 1\right] - (1 - R)\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} K_\lambda N_\lambda \, d\lambda, \tag{1}$$

$$j_0 = qn_i^2\left[\frac{D_p}{L_N N_D} + \frac{D_n}{L_P N_A}\right] = CT^3 e^{-\frac{\Delta E}{kT}}\left[\frac{D_p}{L_N N_D} + \frac{D_n}{L_P N_A}\right]. \tag{2}$$

Charge électrique accumulée dans une jonction en fonction de la tension v :

$$Q = \int_0^v \frac{dQ}{dv}\, dv = qn_i^2\left[\frac{L_N}{N_D} + \frac{L_P}{N_A}\right]\left[e^{\frac{qv}{kT}} - 1\right]. \tag{3}$$

1. État d'équilibre obtenu après un éclairement suffisamment prolongé. — 1° *Charge prise par la jonction.* — La diode étant isolée, nous devons écrire $j = 0$ dans la relation (1) et éliminer v dans la relation (3), ce qui donne

$$Q_\infty = \frac{\dfrac{L_N}{N_D} + \dfrac{L_P}{N_A}}{\dfrac{D_p}{L_N N_D} + \dfrac{D_n}{L_P N_A}}\, j_\varphi. \tag{4}$$

La charge limite est proportionnelle à l'éclairement; exprimons le coefficient de cette proportionnalité dans le cas particulier où $N_A \gg N_D$. Il vient alors

$$Q_\infty = \frac{L_N^2}{D_p} j_\varphi = \tau_N j_\varphi, \tag{5}$$

τ_N est alors la durée de vie des charges minoritaires dans la région N (région moins dopée). Dans nos expériences, τ_N valait quelques 10^{-5} s à 300° K, et quelques 10^{-6} s à 150° K.

Si la jonction a été éclairée pendant le temps t, la charge libérée par effet photélectrique est égale à tj_φ.

2° *Tension aux bornes de la jonction.* — La relation (1) nous conduit au résultat

$$v_\infty = \frac{kT}{q}\,\mathrm{Log}\left[1 + \frac{j_\varphi}{j_0}\right], \tag{6}$$

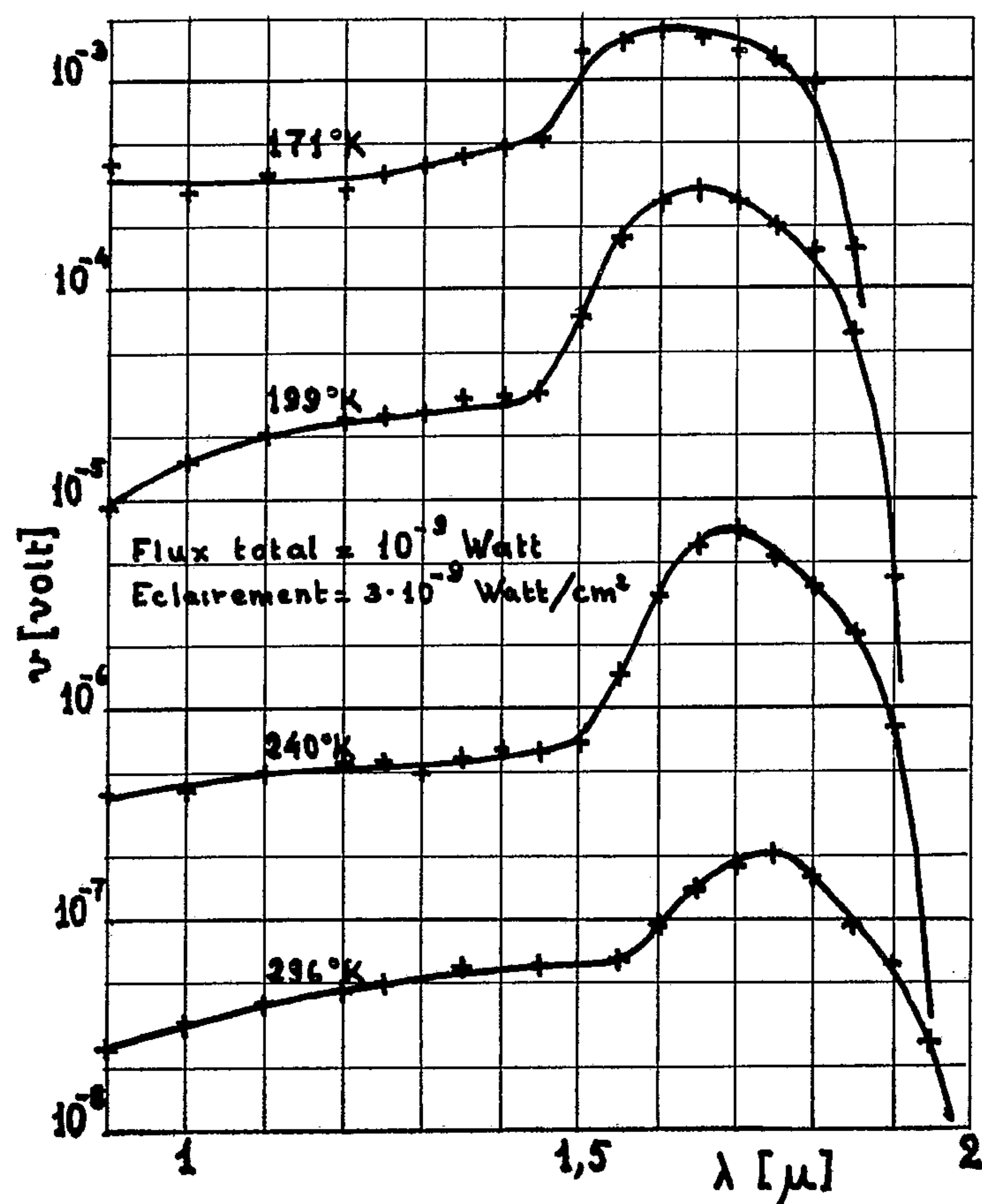
v ne restera proportionnelle à j_φ qu'autant que $j_\varphi \ll j_0$. S'il en est ainsi, on pourra écrire

$$v_x \simeq \frac{kT}{q} \frac{j_\varphi}{j_0}, \tag{7}$$

relation dans laquelle nous pouvons faire apparaître la dépendance de v en fonction de T, par l'intermédiaire de la relation (2), ce qui donne

$$v_x = AT^{-2} e^{\frac{\Delta E}{kT}} j_\varphi. \tag{8}$$

On voit donc que pour un faible éclairement donné, la tension de circuit ouvert qui apparaît aux bornes d'une jonction *croît très vite lorsqu'on abaisse la température.* La figure représente les résultats expérimentaux



après réduction des mesures au niveau d'un flux énergétique total de 10^{-9} W sur la surface d'une photodiode en germanium de forme cylindrique, de diamètre 6,5 mm, la couche N (face éclairée) dopée Sb à 5 Ω.cm ayant une épaisseur de 0,8 mm, et la couche P, dopée Ga à 0,5 Ω.cm ayant une épaisseur de 6 mm. On voit que, pour un refroidissement de 296 à 171° K la tension est multipliée par un facteur voisin de 10^4. On remarque également la nette sélectivité d'un tel détecteur, le maximum de K_λ se trouvant

à 1,75 μ à la température ambiante, et se déplaçant légèrement vers les plus courtes longueurs d'onde par le refroidissement.

3° *Énergie électrique accumulée* W_∞ :

$$W_\infty = \int_0^Q v\,dQ = \int_0^v \frac{q^2}{kT} n_i^2 \left[\frac{L_N}{N_D} + \frac{L_P}{N_A}\right] e^{\frac{qv}{kT}} v\,dv,$$

ce qui conduit à

$$(9)\qquad W_\infty = kT n_i^2 \left[\frac{L_N}{N_D} + \frac{L_P}{N_A}\right] \left\{ \left[1 + \frac{j_\varphi}{j_0}\right] \text{Log}\left[1 + \frac{j_\varphi}{j_0}\right] - \frac{j_\varphi}{j_0} \right\}.$$

Cette relation se simplifie si l'on admet à nouveau que $j_\varphi \ll j_0$ et $N_D \ll N_A$. On trouve alors

$$(10)\qquad W_\infty = \frac{kT}{q} \tau \frac{j_\varphi}{j_0}.$$

Or, le produit Qv donné par les relations (5) et (7) nous donne la même valeur W_∞. On peut donc appliquer ici les raisonnements faits auparavant et dire qu'il y a intérêt à refroidir la photodiode car les variations du facteur kT/qj_0 l'emportent largement devant les variations de τ.

2. ÉTUDE DE L'ÉTABLISSEMENT DES ÉTATS PRÉCÉDENTS. — La photodiode étant déchargée ($v = 0$) on l'éclaire à partir du temps $t = 0$, et l'on étudie alors les variations de sa charge en fonction du temps; on obtient facilement

$$(11)\qquad Q = \tau j_\varphi \left[1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right] = Q_\infty \left[1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right].$$

L'effet mis en évidence dans les conditions spécifiées garde une efficacité faible avec tous les semi-conducteurs usuels pour lesquels τ reste de l'ordre de 100 à 1 μs. Une publication ultérieure montrera qu'on peut obtenir des résultats très améliorés en procédant d'une façon un peu différente.

(*) Séance du 17 avril 1961.

(1) Où v représente la tension observable, D_p, D_n les constantes de diffusion dans les régions N et P; L_N, L_P, N_D, N_A les longueurs de diffusion et les concentrations des impuretés dans les régions N et P; n_i la concentration intrinsèque des charges libres; ΔE le saut d'énergie du cristal considéré (ici du germanium); R le facteur de réflexion de la lumière; K_λ l'efficacité photoélectrique de la jonction; $N_\lambda\,d\lambda$ le nombre de photons incidents par unité de surface et par seconde, pour la région du spectre comprise entre λ et $\lambda + d\lambda$.

(*Laboratoires d'Électronique et de Physique appliquées, Paris.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur le rayonnement γ de l'arsenic* 79. Note (*) de MM. **Christian Ythier** et **Ruurd Van Lieshout**, présentée par M. Francis Perrin.

L'étude à l'aide d'un spectromètre à scintillation du rayonnement γ de l'arsenic 79 montre la présence de transitions de 96 ± 5 keV, 360 ± 8 kV, 430 ± 12 keV et 885 ± 20 keV.

Les études consacrées jusqu'ici à l'arsenic 79, de période 9,1 mn, n'avaient pu mettre en évidence d'autre rayonnement γ que celui de son produit de filiation, un état métastable du sélénium 79, de période 3,9 mn, qui se désexcite par une transition de 96 keV fortement convertie (1). L'étude de l'arsenic 79 à l'aide d'un spectromètre à scintillation R. I. D. L. à 100 canaux, équipé d'un cristal d'iodure de sodium de dimensions 6,2 cm (Ø) × 6,2 cm monté sur un photomultiplicateur Du Mont 6292, nous a permis d'observer un rayonnement complexe et de faible intensité appartenant à cet isotope.

Préparation. — Les sources de ^{79}As utilisées dans ces expériences ont été formées à l'aide du synchrocyclotron de l'Institut de Recherches Nucléaires d'Amsterdam ($\text{É}_d = 26$ MeV) par l'une ou l'autre des réactions suivantes : ^{80}Se(30 MeV-n, pn)^{79}As, ^{82}Se(d, αn) ^{79}As ou 86 % ^{82}Se(d, αn)^{79}As. Dans tous les cas une séparation chimique, effectuée rapidement après l'irradiation, a permis d'exclure toute contamination, grâce à plusieurs extractions par les solvants organiques en milieu chlorhydrique 9N suivies d'une précipitation par l'hypophosphite de sodium (2).

Résultats. — L'analyse du spectre γ fourni par ces sources révèle la présence de plusieurs pics décroissant avec une période inférieure à 15 mn, notamment à 96 ± 5 keV, 360 ± 8 keV, 430 ± 12 keV et 885 ± 20 keV. L'intensité des trois derniers est très faible en comparaison du rayonnement des autres isotopes, même dans les conditions d'irradiation les plus favorables.

Discussion. — Le fait qu'on observe ces pics dans la fraction arsenic et avec la même intensité relative quel que soit le mode de formation, conduit à les attribuer à un même isotope de courte période de l'arsenic. Comme par réaction (d, α) ou (d, αn) à partir de l'isotope enrichi ^{82}Se (3) ne peuvent être formés avec une bonne intensité que les isotopes ^{80}As (15 s) (4) et ^{79}As (9,1 mn), et que la décroissance des pics les plus intenses (96, 360 et 430 keV) s'effectue avec une période de 9 ± 2 mn, tout autre nombre de masse que 79 paraît exclu. A l'exception du pic de 96 keV, ils sont absents du spectre du sélénium isolé des sources d'arsenic. Il s'agit donc bien du rayonnement γ de l'arsenic 79.

Pour des raisons théoriques (5) et par analogie avec les noyaux ^{75}As et ^{77}As, le niveau fondamental de ^{79}As est supposé avoir le caractère $3/2^-$ (1).

En ce qui concerne ^{79}Se, le caractère multipolaire de la transition isomérique et les données expérimentales sur le spin du niveau fondamental indiquent que l'état métastable a le caractère $1/2^-$, tandis que le niveau fondamental a le caractère $7/2^+$ (1). La transition β^- de 2,2 MeV est supposée se faire vers le niveau $1/2^-$. Mais, par analogie avec ^{77}Se, où des niveaux de parité négative ($3/2^-$, $5/2^-$) ont été identifiés parmi les premiers niveaux excités (1), des niveaux $3/2^-$ ou $5/2^-$ assez bas doivent être alimentés dans le sélénium 79 par des transitions β^- de faible intensité. Il n'est pas exclu que ces niveaux se désexcitent directement vers le niveau fondamental. Aussi est-il difficile, en l'absence de mesures de coïncidence, d'ébaucher un schéma de désintégration. La présence, parmi les niveaux de ^{79}Se mis en évidence par l'étude de la réaction ^{78}Se (d, p) (6), de niveaux de 432 ± 6 keV et 880 ± 6 keV (autres niveaux à 39, 271, 536, 631, 984 keV, etc.), et le bon accord de ces énergies avec celle des γ de 430 ± 12 keV et 885 ± 20 keV, suggèrent que ces niveaux pourraient être formés dans la désintégration β^- de l'arsenic 79 (7).

(*) Séance du 7 avril 1961.

(1) *Nuclear Data Sheets*, National Academy of Sciences, National Research Council, Washington 25, D. C.

(2) C. Ythier et A. H. W. Aten Jr., *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 694.

(3) Les échantillons d'isotopes enrichis nous ont été fournis par l'Atomic Energy Research Establishment, Harwell, England.

(4) R. E. Meads et J. E. G. Mc Ildowie, *Proc. Phys. Soc.*, 74, 1959, p. 693; *cf.* aussi C. Ythier et G. Herrmann, *Z. Elektrochem.*, 58, 1954, p. 630.

(5) K. Way, D. N. Kundu, C. L. Mc Ginnis et R. Van Lieshout, *Ann. Rev. Nucl. Sc.*, 6, 1956, p. 129.

(6) C. F. Corter Jr, Massachusetts Institute of Technology, L. N. S.-Progress Report, May 1, 1960.

(7) Ces expériences, exécutées dans le cadre du programme de la Fondation pour la Recherche Fondamentale (F. O. M.) ont bénéficié de l'appui de l'Organisation Néerlandaise pour la Recherche Pure (Z. W. O.).

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude thermodynamique en méthode statique du système para-tert-butylphénol-tétrachlorure de carbone.* Note (*) de Mme **Paulette Delvalle**, présentée par M. Paul Pascal.

L'étude tonométrique des solutions de para-tert-butylphénol dans le tétrachlorure permet de caractériser l'association de ce phénol et montre que cette association est très inférieure, pour des titres identiques, à celle du phénol.

Nous avons mesuré selon la méthode statique les tensions de vapeur des solutions du para-tert-butylphénol aux températures de 30, 35 et 45° C.

Ces solutions binaires associées assimilables à des solutions idéalement associées peuvent être caractérisées par deux constantes d'association que les relations suivantes permettent de déterminer ([1]) :

$$K_1 = \frac{(1 - N_B f_B - N_A f_A)^2}{N_A^2 f_A^2 (f_B - 1)}, \qquad K_2 = \frac{N_A f_A + N_B f_B + f_B - 2}{N_A f_A (f_B - 1)};$$

d'où il résulte

$$\frac{1}{N_A f_A} = K_2 + \sqrt{\frac{K_1}{f_B - 1}};$$

K_1, constante relative à l'équilibre monomère ⇌ dimère;

K_2, constante relative aux équilibres supérieurs;

f_A, coefficient d'activité du soluté de fraction molaire N_A, est exprimé en système dissymétrique de référence et s'obtient par intégration graphique de la relation de Duhem-Margules;

f_B, coefficient d'activité du solvant dont la fraction molaire est N_B.

Pureté des corps. — Nous avons fait la synthèse du *para-tert-butylphénol* par isobutylation du phénol en présence d'oléum à une température voisine de 70°; l'isobutylène de la réaction est obtenu en déshydratant l'alcool isobutylique ou mieux l'alcool butylique tertiaire par passage sur alumine activée à 300°.

Après distillations et purification par cristallisation fractionnée, la température de fusion du para-tert-butylphénol obtenu s'élevait à 99°.

Le *tétrachlorure de carbone* est un produit R. P., sa température de distillation ramenée à la pression normale est de 76,7° C. Le dosage éventuel de l'eau par la méthode Fisher a révélé qu'il en contenait moins de 0,01 %, cette valeur correspondant à la sensibilité de l'appareil.

Le tonomètre statique est identique à celui utilisé précédemment ([2]). Les températures sont stabilisées au 1/100e de degré centigrade et la précision globale des résultats est de l'ordre de 0,2 mm Hg quelle que soit la pression mesurée.

Le para-tert-butylphénol ayant une solubilité assez faible dans le tétrachlorure de carbone, les expériences n'ont pu être réalisées au-delà

de 10 % en fraction molaire de para-tert-butylphénol. Sa pression de vapeur étant très faible, la pression partielle du solvant a été assimilée à la pression totale de la vapeur surmontant la solution, le coefficient d'activité du solvant est donc donné par la relation suivante :

$$f_B = \frac{P}{P_0 N_B},$$

P, pression totale de la vapeur surmontant la solution;
P_0, pression de vapeur du solvant pur;
α, coefficient d'association du para-tert-butylphénol dans le tétrachlorure de carbone, a pour valeur le rapport f_A/f_B.

N_A.	P.	f_B.	f_A.	α.	$\alpha_{\text{phénol}}$.
		30°C.			
0	143	1	1	1	1
0,02	140,4	1,002	0,855	0,854	0,536
0,03	139,4	1,005	0,756	0,752	-
0,04	138,65	1,010	0,657	0,653	0,382
0,05	138,3	1,018	0,556	0,545	-
0,06	138	1,026	0,482	0,467	0,300
0,07	137,75	1,036	0,426	0,411	-
0,08	137,5	1,045	0,382	0,366	0,250
		35°C.			
0	176,5	1	1	1	1
0,02	173,2	1,0013	0,894	0,893	0,552
0,03	171,9	1,004	0,805	0,801	-
0,04	170,9	1,008	0,708	0,705	0,391
0,05	170	1,014	0,634	0,629	-
0,06	169,6	1,022	0,552	0,538	0,304
0,07	169,2	1,031	0,491	0,472	-
0,08	168,9	1,040	0,440	0,419	0,252
0,09	168,5	1,049	0,402	0,378	-
0,105	167,5	1,060	0,363	0,345	0,208
		45°C.			
0	262,5	1	1	1	-
0,02	257,5	1,0008	0,933	0,930	-
0,03	255,2	1,002	0,877	0,875	-
0,04	253,2	1,005	0,818	0,814	-
0,05	251,4	1,008	0,761	0,755	-
0,06	249,8	1,012	0,708	0,700	-
0,07	248,7	1,018	0,647	0,635	-
0,08	247,5	1,025	0,601	0,587	-
0,09	246,5	1,032	0,558	0,541	-
0,10	245,5	1,039	0,537	0,517	-

Pour chacune des températures considérées nous avons tracé la courbe $(N_A f_A)^{-1} = f[(f_B - 1)^{-1/2}]$. Dans les trois cas nous obtenons sensiblement une droite qui, extrapolée, coupe l'axe des ordonnées pour une valeur

de $1/N_A f_A = 26,4$ à 30° C, 22 à 35°, 13,6 à 45°; la valeur de K_1 étant donnée par le carré du coefficient angulaire respectif de ces droites on peut conclure pour le système considéré :

$$\text{à } 30^\circ\text{C} \begin{cases} K_2 = 26,4 \\ K_1 = 1,7 \end{cases} \qquad \text{à } 35^\circ\text{C} \begin{cases} K_2 = 22 \\ K_1 = 1,7 \end{cases} \qquad \text{à } 45^\circ\text{C} \begin{cases} K_2 = 13,6 \\ K_1 = 1,3 \end{cases}$$

La constante d'équilibre monomère dimère semble pratiquement indépendante de la température alors que la constante relative aux équilibres supérieurs, comme le coefficient d'association, montre la dissociation de la substance avec l'élévation de température.

Les tableaux précédents montrent également que dans le domaine des concentrations étudiées le para-tert-butylphénol présente une association nettement inférieure à celle du phénol.

(*) Séance du 5 avril 1961.

(1) H. Brusset et P. Delvalle, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2526.

(2) P. Delvalle, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1457.

(Laboratoire de Chimie minérale de l'École Centrale des Arts et Manufactures.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude micrographique et radiocristallographique des couches d'oxydes formées lors de la corrosion du fer et des aciers par l'anhydride carbonique.* Note (*) de MM. **Paul Bastien** et **Michel Colombié**, présentée par M. Georges Chaudron.

Par une étude micrographique et radiocristallographique des oxydes formés sur le fer et les aciers dans l'anhydride carbonique chaud et sous pression, nous avons mis en évidence l'existence, dans la couche de magnétite, de deux textures de fibre possibles, caractérisées soit par un axe [100], soit par un axe [110], perpendiculaire à la surface du métal. Dans le cas du fer pur, cette deuxième orientation semble concomitante à la présence de carbone amorphe précipité à la surface externe de l'oxyde.

Au cours de l'étude de l'oxydation à chaud et sous pression du fer et des aciers par l'anhydride carbonique, nous avons systématiquement étudié par diffraction des rayons X, la nature et la texture cristalline des oxydes de fer formés.

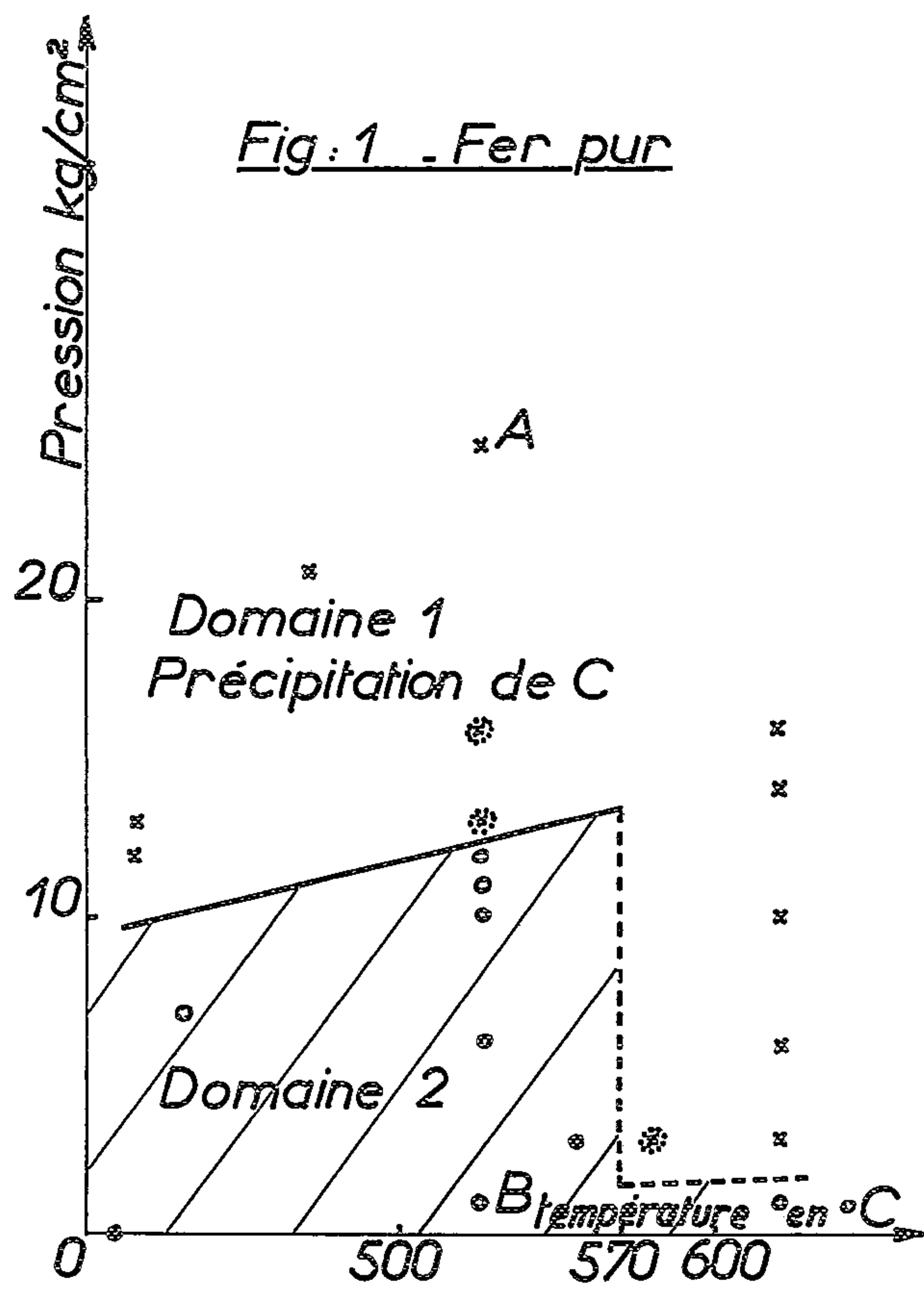
A l'occasion de précédentes publications, nous avons précisé en détail les matériaux utilisés [1] et l'appareil employé [2]. Les présents résultats concernent le fer pur (C = 0,0015 %) et l'acier doux (C = 0,114 %).

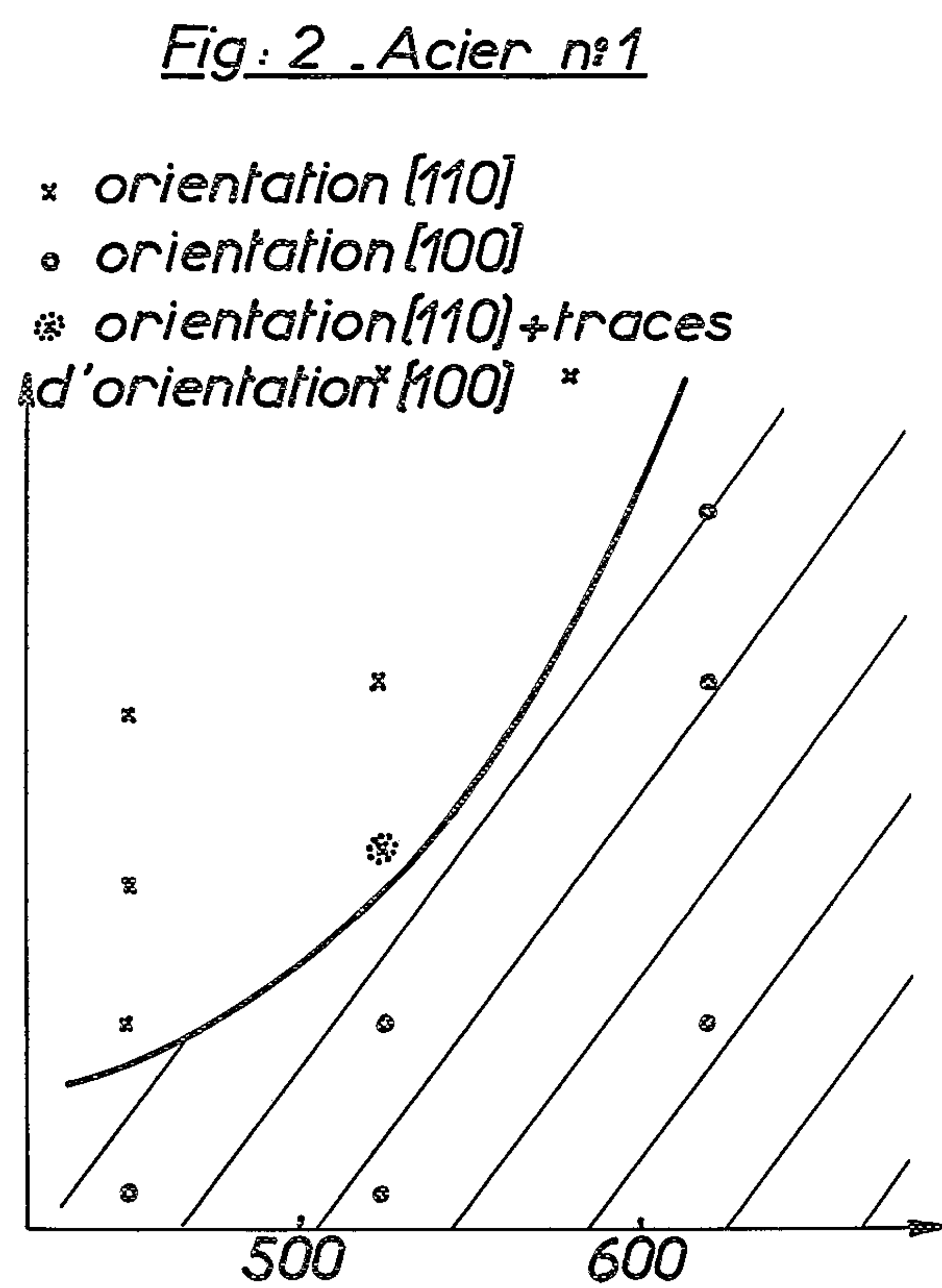
Les échantillons subissent un cycle d'oxydation isotherme de 20 à 50 h pour des températures comprises entre 400 et 650° et des pressions entre 1 et 25 kg/cm². Ils sont ensuite refroidis en 15 mn jusqu'à 100°, sous une pression résiduelle inférieure à 10^{-1} mm Hg. Nous avons vérifié par rayons X que, pour des oxydations réalisées à la pressions atmosphérique, il ne se produit pas de changement de nature des oxydes lors du refroidissement sous pression réduite adopté par nous.

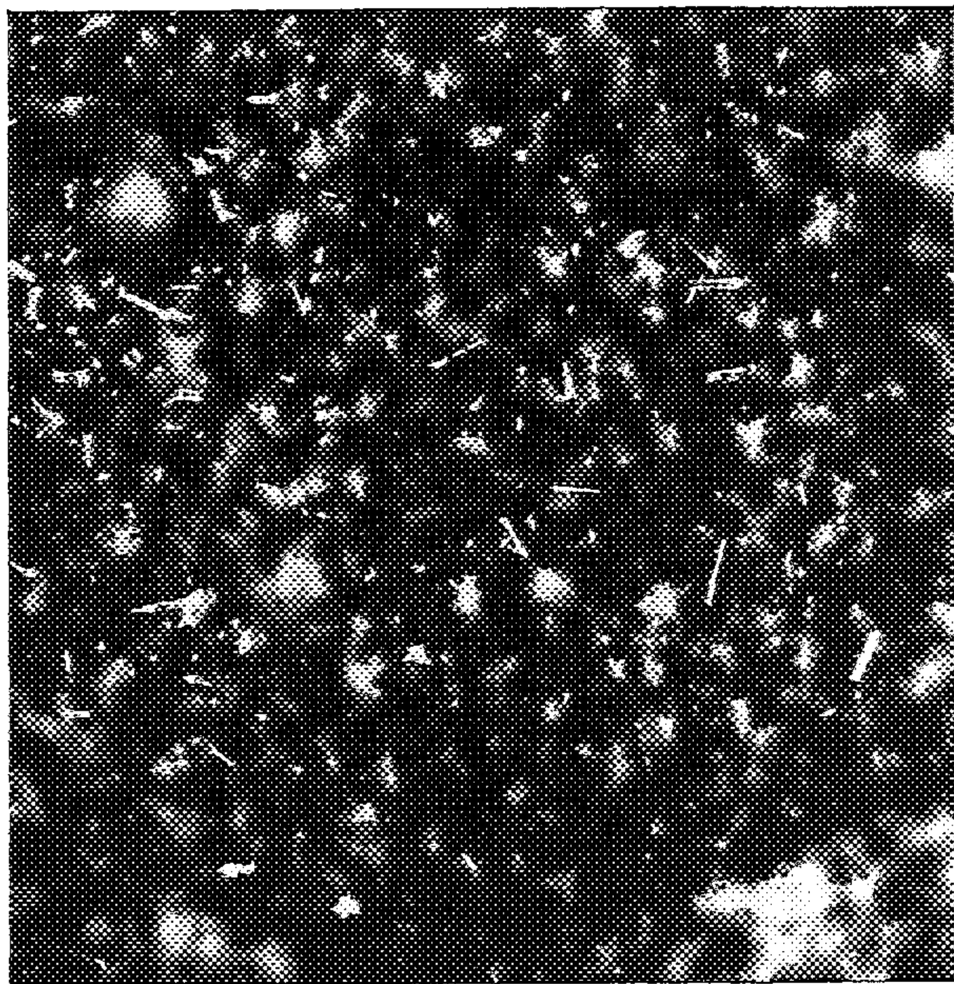
Nature de la couche oxydée. — Certains auteurs [3] ont déjà signalé que, pour des températures inférieures à 570°, il se forme de la magnétite Fe_3O_4, du carbone et des carbures : nous avons vérifié ceci en ce qui concerne l'oxyde. Au-dessus de 570°, il se forme une couche interne de FeO recouverte d'une couche externe de Fe_3O_4 qui, dans certains cas, n'apparaît qu'après plusieurs heures d'oxydation.

Lors d'expériences réalisées avec la thermobalance [2], du carbone amorphe précipite à l'interface CO_2-Fe_3O_4 dans les conditions expérimentales correspondant au domaine (I) de la figure 1. Il se présente sous forme de nodules ou de couche continue, traversés par des excroissances ou des « wiskers » d'oxyde sousjacent (*fig.* 3). Ce carbone a été identifié chimiquement après dissolution de l'oxyde : il est très certainement produit par une réaction chimique à l'interface gaz-oxyde. Sa présence à la surface externe de la couche prouve que cette dernière croît à partir de sa base à l'interface métal-Fe_3O_4 ou FeO-Fe_3O_4.

Texture de la magnétite. — Au-delà d'une première couche dont l'épaisseur est de l'ordre de quatre microns et qui est en épitaxie avec le métal sous-jacent, il existe une deuxième couche de magnétite présentant une texture de fibre. Certains auteurs [4], [5], dans le cas de l'oxydation par


Fig: 1 . Fer pur
Pression kg/cm²
A
20
Domaine 1
Précipitation de C
10
Domaine 2
B
température en °C
0
500
570
600


Fig: 2 . Acier n° 1
orientation [110]
orientation [100]
orientation [110] + traces d'orientation [100]
500
600



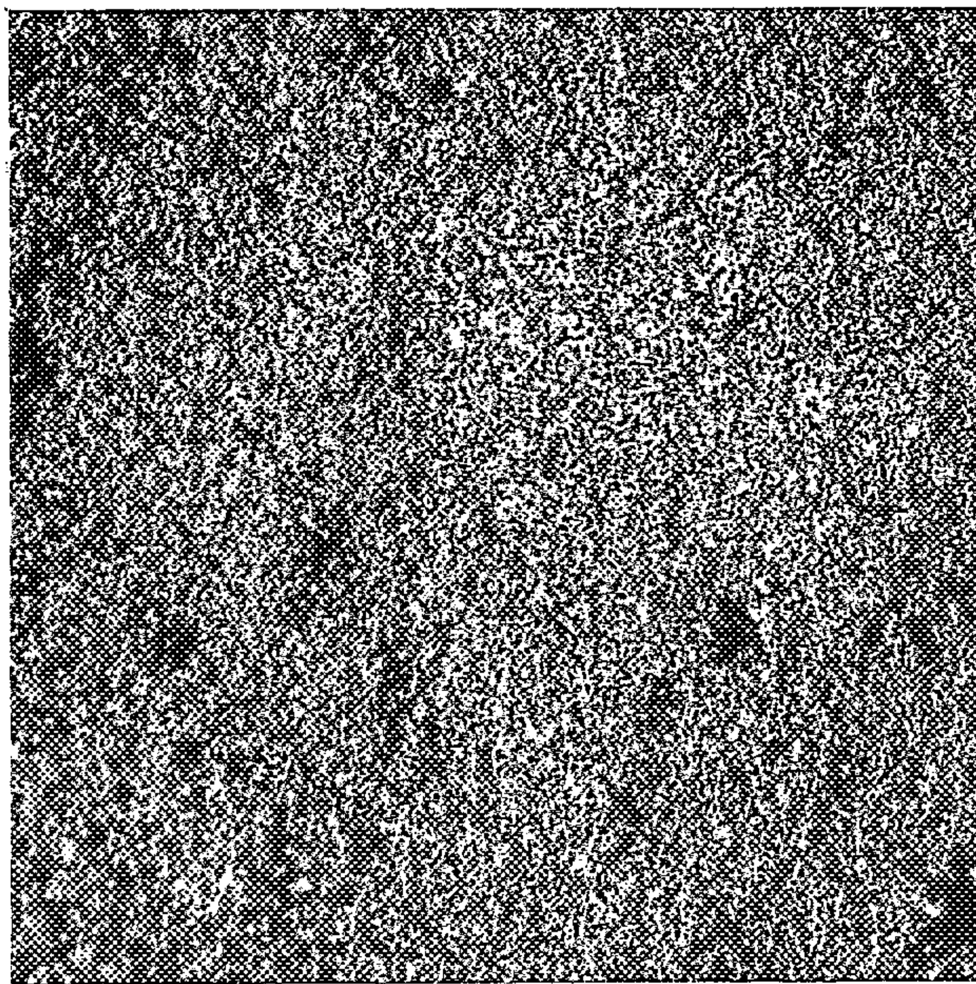


Fig. 3. — Échantillon A : dépôt de carbone à la surface de Fe_3O_4 (G × 450).

Fig. 4. — Échantillon B : surface de Fe_3O_4 sans carbone apparent (G × 450).

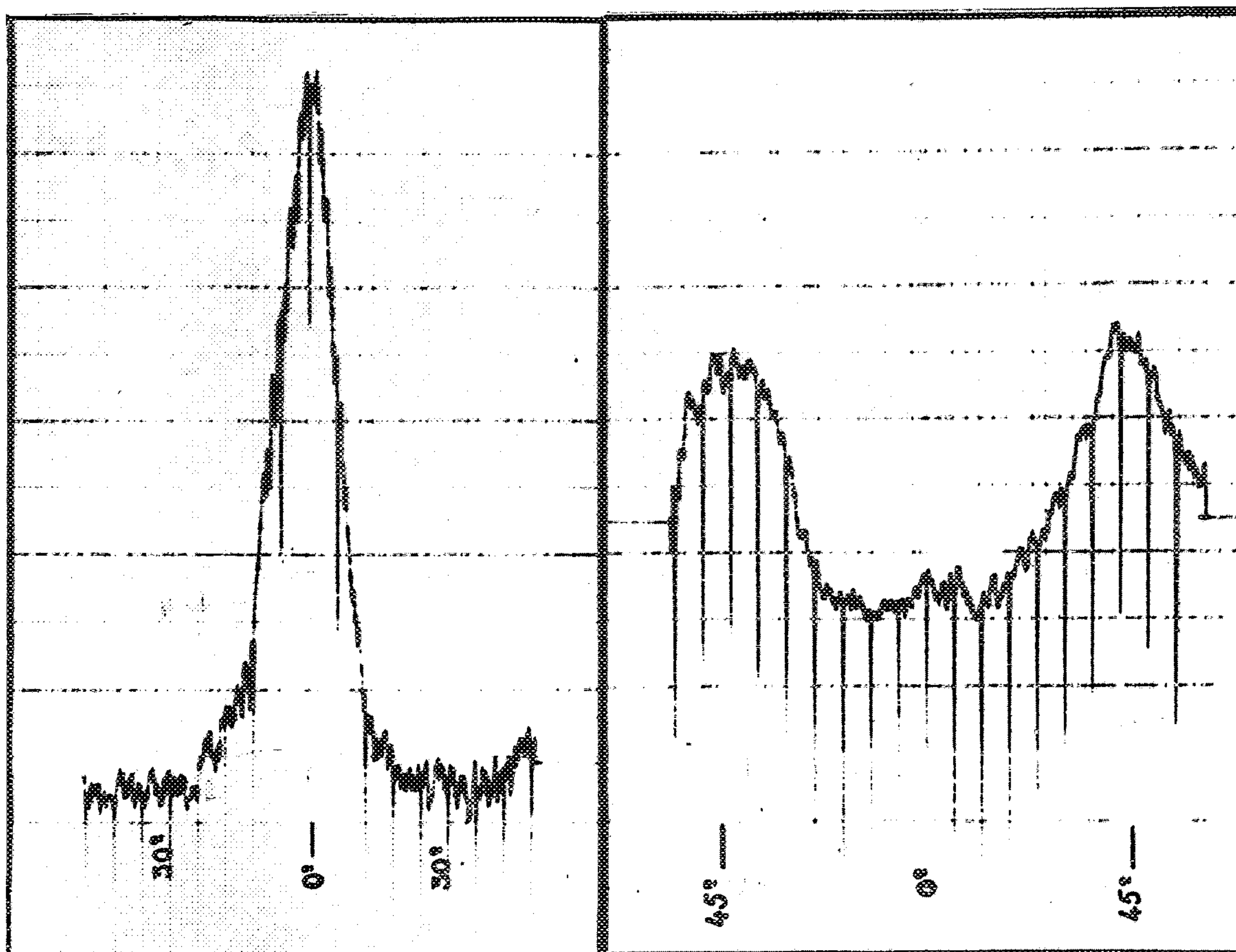


Fig. 5. — Échantillon A de la figure 1 : texture [110].

Fig. 6. — Échantillon B de la figure 1 : texture [100].

Intensité du faisceau diffracté en fonction de l'angle du plan (110) avec la normale à la surface du métal.

l'oxygène, la vapeur d'eau ou l'anhydride carbonique, ont signalé la présence d'un axe [100] de Fe_3O_4 perpendiculaire à la surface oxydée et ont attribué ce phénomène à la diffusion à travers l'oxyde.

Lors de nos essais, nous avons mis en évidence l'existence de deux textures de fibre différentes caractérisées soit par un axe [100], soit par un axe [110] perpendiculaire à la surface du métal. L'une ou l'autre de ces orientations se produit suivant la température et la pression d'oxydation : l'épaisseur de cette couche orientée peut atteindre 20 μ. Les films de magnétite obtenus par nous ne dépassant pas cette épaisseur, nous n'avons pas observé de couche désorientée.

Dans le cas du fer pur, nous avons remarqué une concomitance entre la présence de carbone à la surface des oxydes et l'existence de la texture [110] (*fig.* 3 à 6).

Pour les conditions expérimentales réalisées dans la thermobalance, on peut déterminer les zones respectives d'existence de ces deux orientations, en fonction de la pression et de la température (*fig.* 1), la première coïncidant avec le domaine de précipitation du carbone. La discontinuité à 570° doit être due à une brusque variation de la vitesse d'oxydation du fer, lors de l'apparition de la phase FeO (6).

Dans un appareil géométriquement différent, nous avons obtenu les deux textures, mais pour des conditions expérimentales qui ne sont pas les mêmes que dans la thermobalance : cependant, dans ce cas également, l'orientation [110] et le dépôt de carbone se produisent simultanément.

Pour les aciers, la courbe de séparation des domaines d'existence de ces deux textures ne présente plus de discontinuité à 570° (*fig.* 2). La vitesse d'oxydation est, dans ce cas, nettement plus faible que celle du fer pur.

Nous avons pu montrer que la présence de deux orientations possibles n'était pas dûe à une action mécanique de la pression; par oxydation du fer à 525° dans un mélange CO_2-argon dosé pour une pression totale de 16 kg/cm² et une pression partielle de CO_2 de 1 kg/cm², nous avons retrouvé la texture [100] correspondant aux basses pressions.

Nous pensons qu'il s'agit plutôt de l'effet d'une réaction chimique se produisant à l'interface oxyde-gaz, pouvant peut-être entraîner une diffusion secondaire dans la magnétite; mais une connaissance beaucoup plus complète du mécanisme de l'oxydation du fer et des aciers par l'anhydride carbonique reste indispensable pour expliquer définitivement ce phénomène.

(*) Séance du 17 avril 1961.

(1) M. COLOMBIÉ, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2938.

(2) P. BASTIEN et M. COLOMBIÉ, *Métaux, Corrosion et Industrie*, 411, 1959, p. 447.

(3) T. RAINE et C. E. MOORE, *Symposium on steels for Reactor Pressure Circuits*, Londres, 1960.

(4) J. MOREAU et J. BÉNARD, *Publication I.R.S.I.D.*, Série A, n° 109.

(5) V. I. AKHAROV, V. P. MARIEVIJCH, M. REINHOLF et M. I. SIMONOVA, *Fiz. Met. Metallov*, 5, 1957, p. 251.

(6) G. CHAUDRON, *Ann. Chim.*, 1921.

(*Centre de recherches de Physique des métaux de l'École centrale des Arts et Manufactures.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Précipités de carbure de chrome se formant sur des dislocations dans des alliages austénitiques nickel-chrome.* Note (*) de MM. **Guy Henry**, **Jean Plateau**, **Xavier Wache**, Mme **Madeleine Palmier-Gerber** et M. **Charles Crussard**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans des alliages austénitiques à base de nickel et de chrome, nous avons observé des précipités de carbure de chrome du type $M_{23}C_6$ qui se forment au cours d'un revenu sur les dislocations présentes dans le métal. Les précipités provenant d'un même grain de l'alliage sont des pseudo-monocristaux formés par la réunion de nombreux précipités dont l'orientation cristallographique est liée à celle de la matrice.

Dans des alliages contenant 77 % de nickel, 19 % de chrome, 0,02 à 0,03 % de carbone et des additions durcissantes de titane et d'aluminium, nous avons extrait, sur une pellicule de carbone, par dissolution de la matrice dans le brome [1], [2], des précipités filiformes constituant un réseau présentant des points triples (*fig.* 1 à 5). L'analogie de ces configurations avec celles des réseaux de dislocations observés sur lames minces, en microscopie électronique par transmission, permet de penser qu'il s'agit de précipités formés sur des dislocations. La figure 6 confirme cette hypothèse : la réplique de carbone révélant la trace de plans de glissement, on voit que des précipités étaient contenus dans ces plans. La figure 7 montre un exemple de précipités filiformes formés sur des boucles de dislocations autour de gros carbures.

Les premières observations de ces précipités avaient porté sur du métal ayant subi un essai de fluage à 750°C, après le traitement utilisé en pratique avant emploi, qui comporte une mise en solution à 1 080°C, suivie d'un traitement de précipitation à 710°C; des essais ultérieurs, effectués en vue de préciser les conditions d'obtention de ces précipités, ont montré que leur présence n'était pas liée à la déformation à chaud, mais qu'ils pouvaient être obtenus par simple revenu entre 700 et 800°C.

La diffraction électronique permet de déterminer la nature des précipités : il s'agit de carbure du type $M_{23}C_6$. Dans le cas d'un réseau régulier, comme ceux des figures 2 et 3, le diagramme de diffraction obtenu est celui d'un monocristal. Pourtant, le réseau s'est formé par la réunion de nombreux précipités d'abord isolés, comme le montrent des observations effectuées après un temps de revenu court (*fig.* 4). Ceci prouve que les précipités de carbure de chrome ont, par rapport à la matrice, une orientation cristallographique déterminée. C'est un fait que nous avons déjà observé dans l'acier inoxydable à 18 % de chrome et 8 % de nickel [3] et qui se comprend bien : le carbure du type $M_{23}C_6$ est cubique et sa maille est à très peu près égale au triple de celle de la matrice. Les arêtes des cubes élémentaires des deux réseaux sont parallèles. Dans ces conditions, l'orientation cristallographique du plan du précipité en forme de réseau par rapport à ce précipité

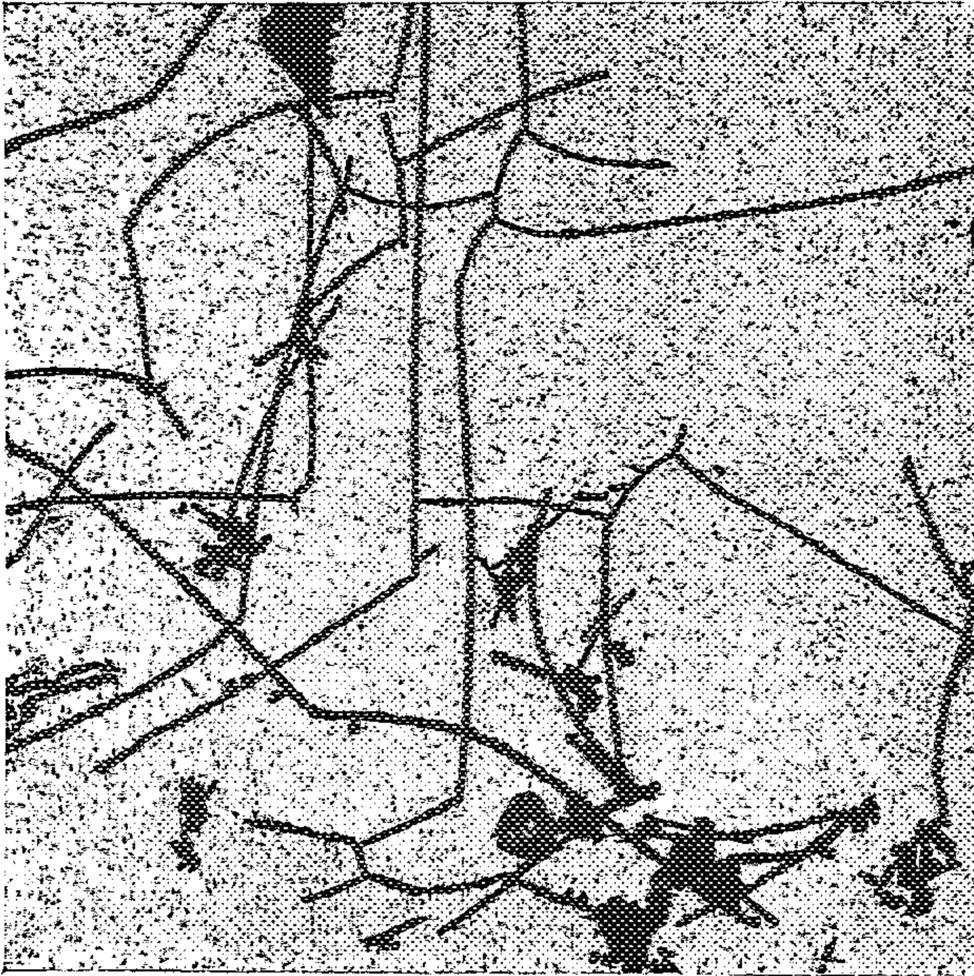


Fig. 1 (G × 3 000).

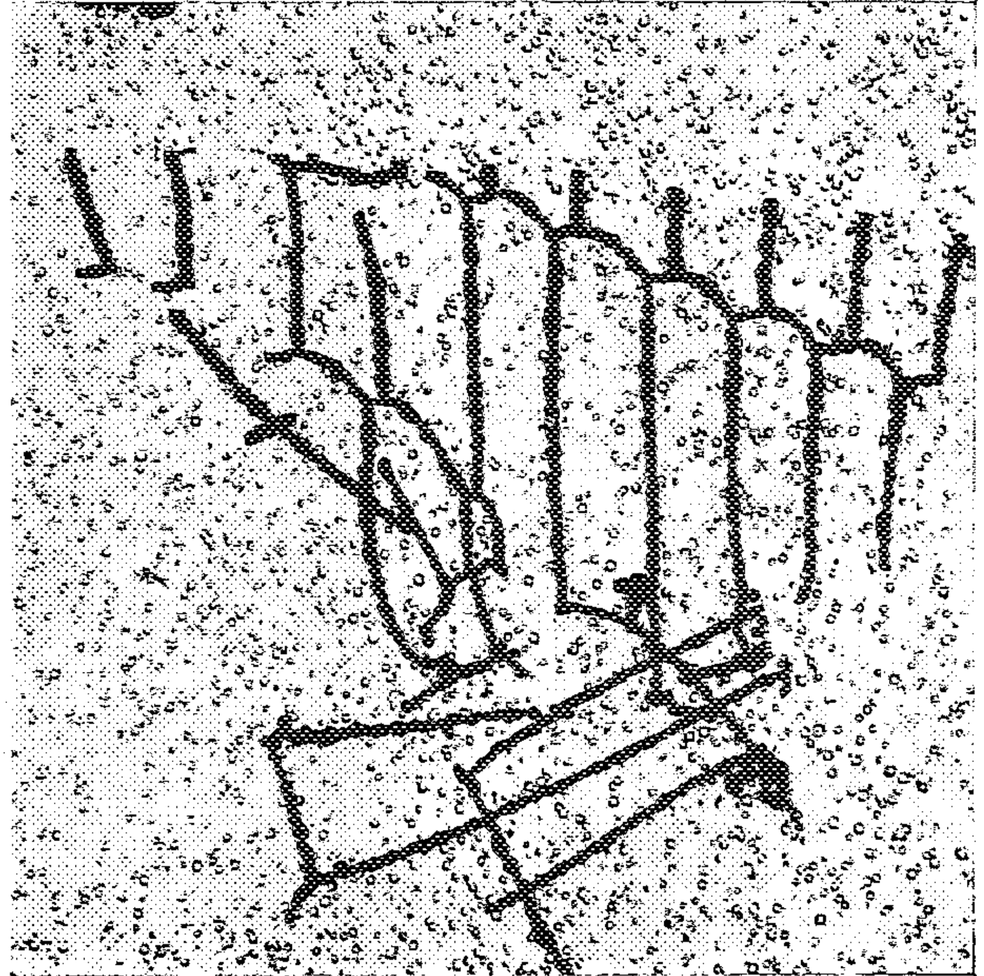


Fig. 2 (G × 6 000).



Fig. 3 (G × 10 000).

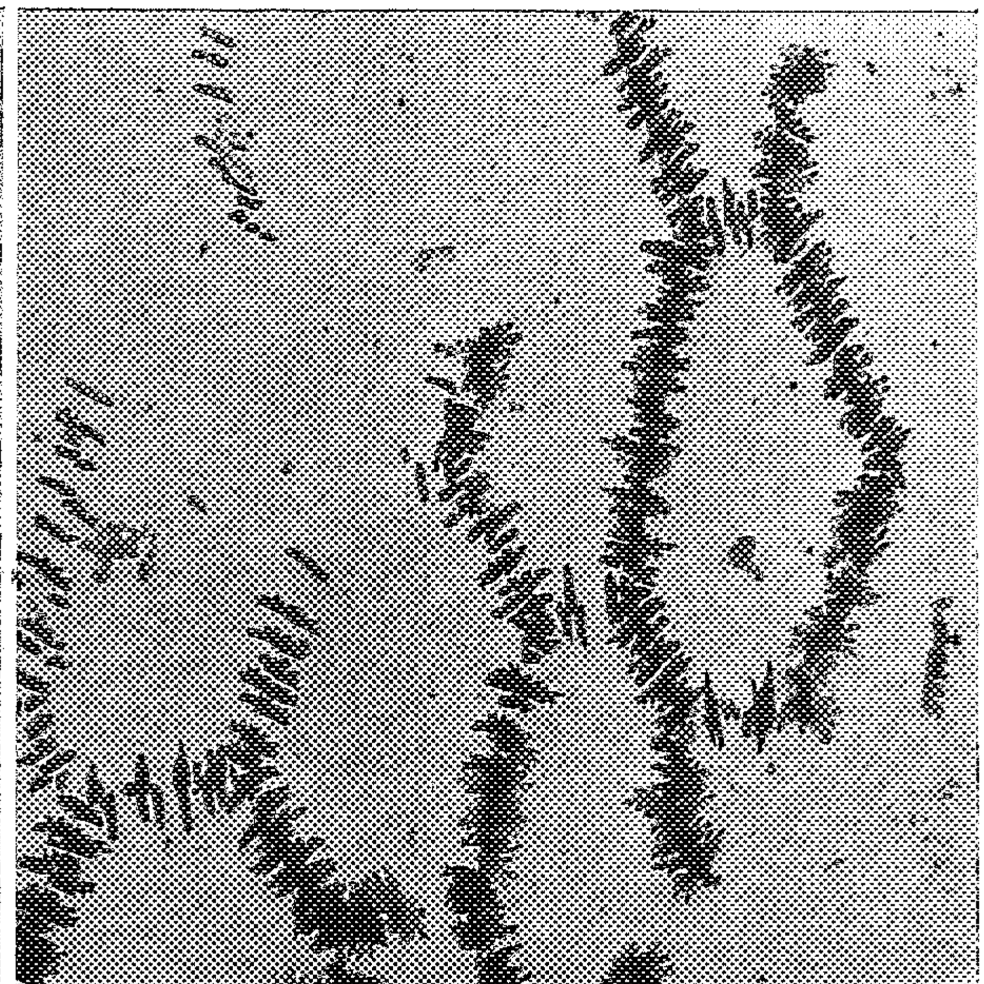


Fig. 4 (G × 15 000).

Fig. 1, 2 et 3. — Après revenu de 16 h à 710°C, puis de 480 h à 750°C.
Fig. 4. — Après revenu de 16 h à 710°C.
Précipités extraits d'un alliage trempé à l'eau à partir de 1080°C (8 h).

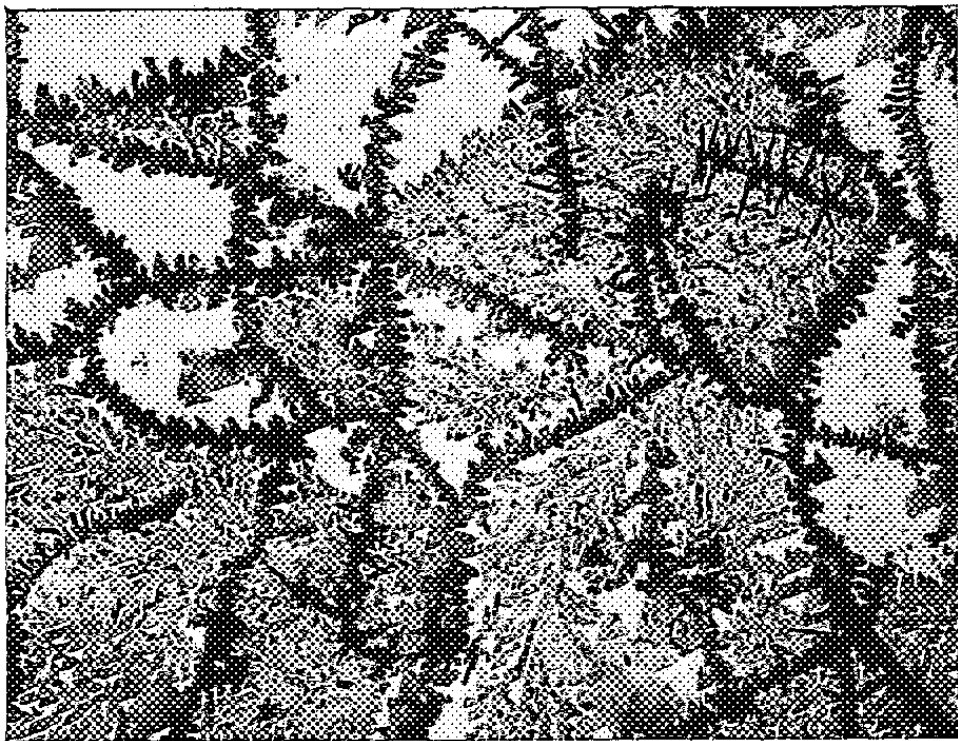


Fig. 5 (G × 15 000).

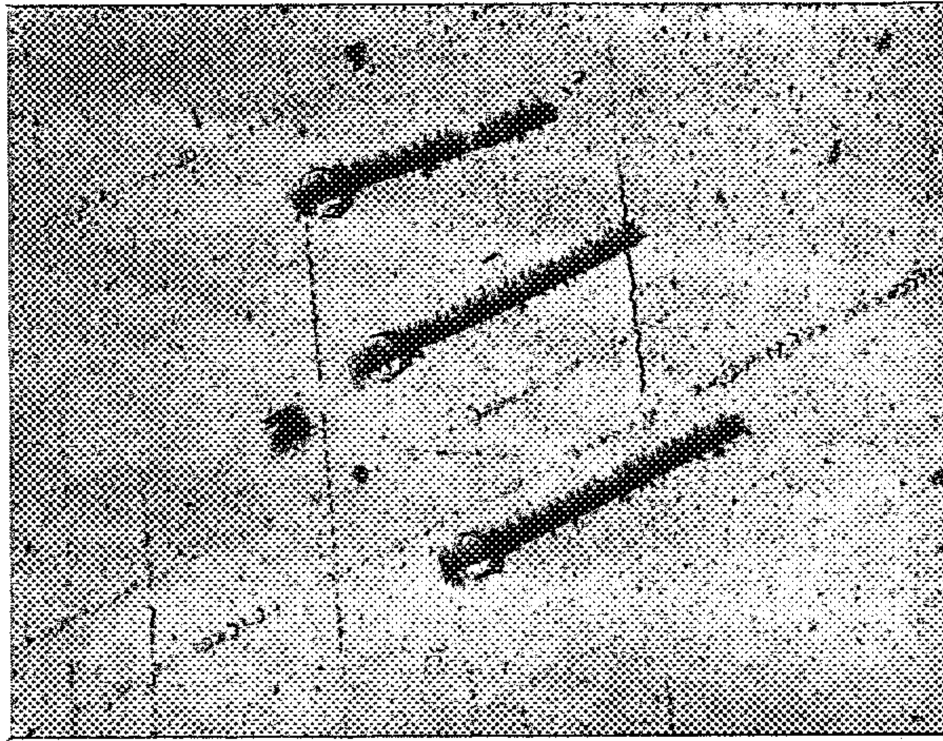


Fig. 6 (G × 10 000).

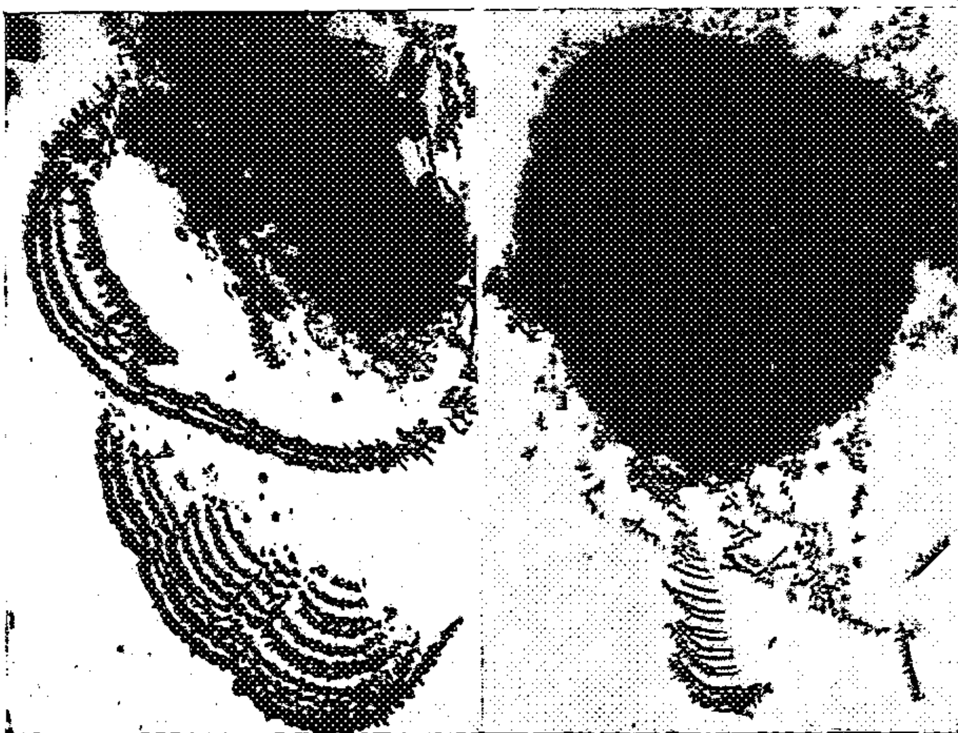


Fig. 7 (G × 10 000).

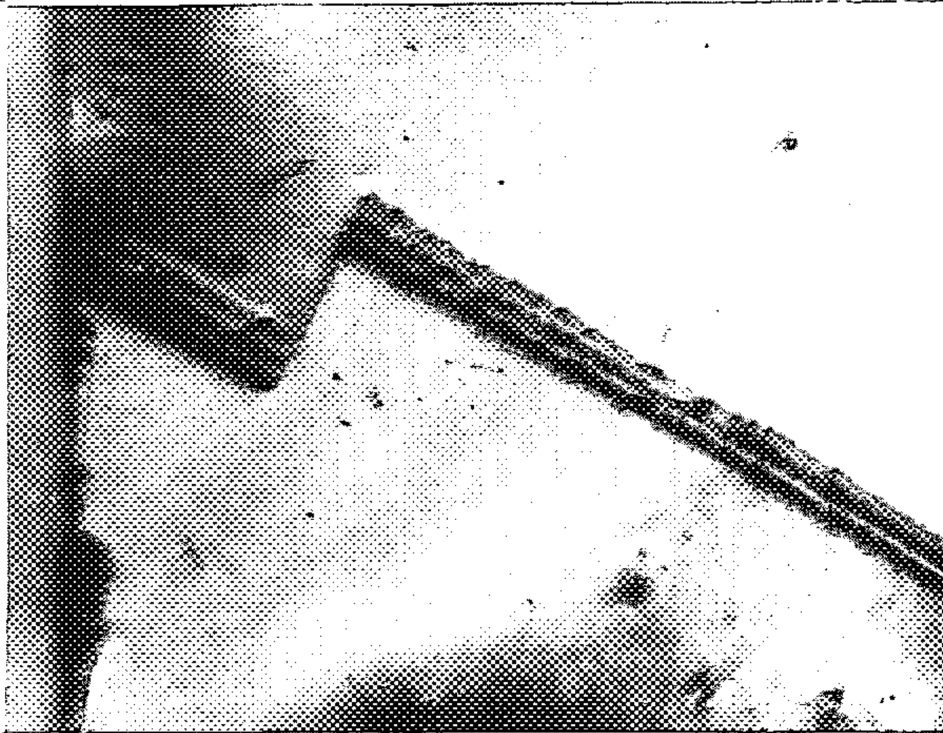


Fig. 8 (G × 40 000).

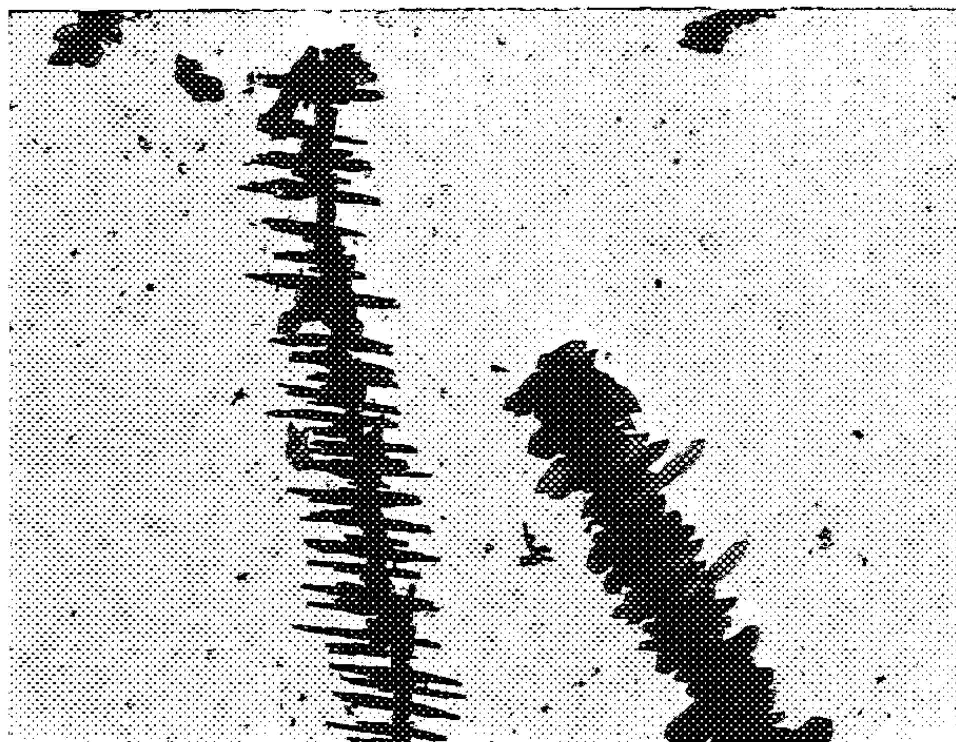


Fig. 9 (G × 15 000).

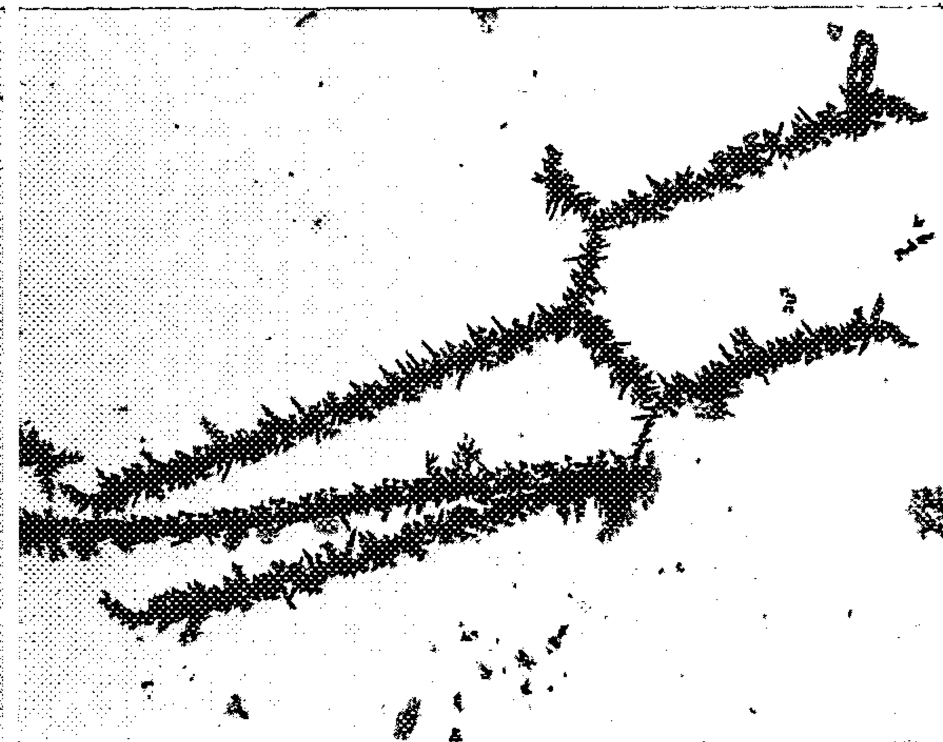


Fig. 10 (G × 10 000).

Fig. 5, 6, 7, 9 et 10. — Carbures extraits d'un alliage trempé à l'eau à partir de 1080°C (8 h).
Fig. 5, 6 et 7 : Après revenu de 16 h à 710°C.
Fig. 8. — Dislocations dans un joint de macle cohérent,
observées par transmission dans un acier inoxydable à 18 % de chrome et 8 % de nickel.
Fig. 9 et 10 : Après revenu de 16 h à 710°C puis de 480 h à 750°C.

est la même que, dans la matrice, celle du plan du réseau de dislocation sur lequel il s'est formé.

Ainsi, dans le cas fréquent où le plan du précipité en forme de réseau a l'orientation (111), on peut penser que les dislocations qui lui ont donné naissance se trouvaient dans un plan (111) de la matrice, c'est-à-dire dans un plan de glissement ou dans un plan de macle cohérent. Il semble que ces deux cas peuvent se présenter : en effet, certains des aspects obtenus (*fig.* 2) correspondent tout à fait à l'image que Whelan a donné pour le réseau résultant de l'interaction d'une dislocation-vis et des dislocations d'un empilement, dans un métal cubique à faces centrées ([4]); au contraire, dans d'autres cas, on observe, entre les mailles du réseau, de très minces précipités analogues à ceux qui, d'après d'autres observations, se forment fréquemment dans les joints de macles cohérents (*fig.* 5). L'existence de dislocations dans les joints de macles cohérents, dans des métaux cubiques à faces centrées, a d'ailleurs déjà été observée et étudiée par Hatwell ([5]), Votava et Berghezan ([6]). Nous les avons observées directement, par microscopie électronique par transmission, dans le cas d'un acier inoxydable du type 18 Cr-8 Ni (*fig.* 8).

Les observations qui précèdent ont été effectuées au cours de l'étude de l'influence du bore sur les propriétés des alliages à 80 % de nickel et 20 % de chrome au titane et à l'aluminium. Les résultats obtenus seront publiés ailleurs : ils conduisent à penser que l'un des rôles du bore serait, pour les précipités intergranulaires, de diminuer l'énergie interfaciale précipité-matrice. Cette hypothèse, appliquée au cas des précipités formés sur les dislocations, permet de comprendre la différence de forme que présentent ces précipités, pour le même traitement thermique, selon que le métal de base contenait du bore (*fig.* 4, 9 et 10) ou non (*fig.* 1, 2 et 3).

(*) Séance du 17 avril 1961.

([1]) G. Henry, J. Plateau et J. Philibert, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2753.

([2]) Le brome dissout les nickelures Ni_3 (Al Ti) qui jouent un rôle fondamental dans les propriétés à chaud de ces alliages et qui ne sont pas étudiés ici.

([3]) J. Plateau, G. Henry et C. Crussard, 3° *Colloque de Métallurgie*, Saclay, 1959, p. 185.

([4]) M. J. Whelan, *Proc. Roy. Soc.*, A, 249, 1958, p. 114.

([5]) H. Hatwell, Communication privée.

([6]) E. Votava et A. Berghezan, *Acta Metal*, 7, n° 6, 1959, p. 392.

(*Aciéries d'Imphy, Nièvre* et *Institut de Recherches de la Sidérurgie, Saint-Germain-en-Laye, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Préparation de polymères ω aminés.* Note (*) de Mme **Marie-Henriette Loucheux**, MM. **Guy Meyer** et **Paul Rempp**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons préparé des amines primaires macromoléculaires en désactivant un polystyrène « vivant » par le paraaminobenzoate d'éthyle (benzocaïne). Nous exposons les raisons qui nous ont conduits à utiliser cet agent de désactivation et décrivons les techniques mises en œuvre pour caractériser les produits macromoléculaires obtenus.

Les polymères obtenus par voie anionique en phase homogène sont dits « vivants » (1), (2), (3) car leurs extrémités carbanioniques ne subissent pas, en général, de réaction de terminaison spontanée. En revanche, il est aisé de provoquer des réactions de terminaison par simple addition au milieu réactionnel de substances susceptibles de céder un proton, ou bien possédant un groupe électrophile pouvant être attaqué par un carbanion. C'est ce deuxième groupe de substances que nous avons utilisé pour préparer des macromolécules portant des groupes fonctionnels en bout de chaîne. Selon que l'initiateur de polymérisation est bifonctionnel ou monofonctionnel, on obtiendra ainsi des polymères portant des fonctions chimiques aux deux ou à une seule des extrémités de leur chaîne macromoléculaire.

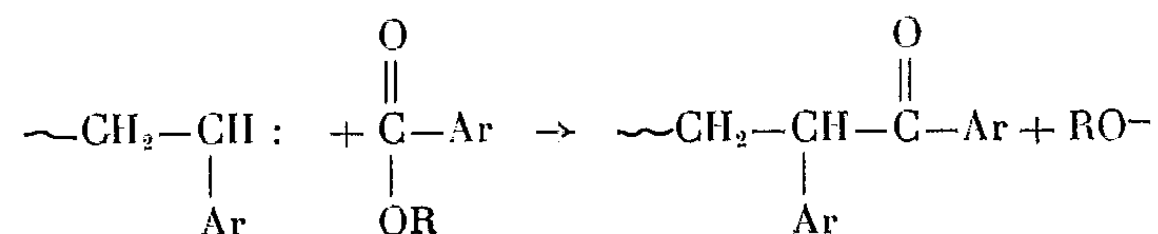
Nous avons déjà exposé (4) les expériences qui nous ont permis d'obtenir de telles substances, et décrit l'appareil utilisé. Pour la préparation de polymère ω aminés nous avons éprouvé de sérieuses difficultés. Différents essais ont été effectués :

— *Désactivation carbanionique par l'éthylèneimine.* — Il est difficile d'éviter une polymérisation parasite de l'éthylèneimine, et de plus il est vraisemblable d'admettre que l'hydrogène porté par l'azote provoque une désactivation protonique partielle.

— *Désactivation carbanionique par la* N-*bromophtalimide.* — Cette réaction se déroule quantitativement dans le sens désiré, mais l'hydrolyse du polymère ω-N-phtalimide ne nous a pas paru possible.

— *Désactivation carbanionique par la p-bromoaniline.* — Ici il apparaît nettement que la mobilité du groupe électrophile Br est insuffisante par rapport à l'acidité du groupe amine, et l'on observe une désactivation protonique.

Les nouveaux essais que nous avons réalisés mettent à profit la réactivité marquée des esters (5) sur les extrémités carbanioniques du polystyrène « vivant ».



Nous avions des raisons de supposer que la réactivité de la fonction ester sur les carbanions serait suffisante pour que cette réaction l'emporte très nettement sur la désactivation protonique due au groupe amine. Nous avons de ce fait choisi un ester-amine aromatique, le paraaminobenzoate d'éthyle.

Nous avons effectué quelques essais avec des polystyrènes dicarbanioniques [initiateur : tétramère de l'α-méthylstyrène (2)] mais dans la plupart des cas nous avons travaillé sur des polystyrènes monocarbanions (initiateur : diphénylméthylsodium). Dans les deux cas, les masses moléculaires obtenues sont voisines de celles qui résultent des proportions stœchiométriques de monomère et de catalyseur. Les polymérisations ont été réalisées à température ambiante, mais les réactions de désactivation ont été effectuées à — 70° C. On observe la disparition progressive de la couleur rouge du carbanion, après quoi on précipite le polymère dans le méthanol ou dans l'heptane.

Nous avons étudié les polymères obtenus par diffusion de la lumière, spectroscopie ultraviolette et dosage d'azote.

La spectroscopie ultraviolette nous a semblé être la meilleure méthode pour la caractérisation et le dosage du groupe NH_2. Les maximums d'absorption et les coefficients d'extinction spécifiques du polystyrène et de la benzocaïne en solution benzénique sont les suivants :

	λ_{max}.	ε_{max}.
Polystyrène	2 780 Å	$1,78.10^{-2}$
Benzocaïne	2 800 Å	$1,21.10^{2}$

si la concentration est exprimée en grammes par litre, et si l'épaisseur de cuve est de 1 cm.

A 2 800 Å le coefficient d'extinction du polystyrène est de $1,65.10^{-2}$; il devrait donc être possible de mettre en évidence une molécule de benzocaïne par molécule d'un polystyrène de masse moléculaire 10^6. En fait, les extrémités aminées du polystyrène présentent elles-mêmes une bande d'absorption ultraviolette propre dont le λ_{max} est situé à 2 880 Å. Le coefficient d'extinction correspondant a été calculé en exprimant les concentrations en moles par litre; ceci se justifie par le fait que nous comparons entre eux des polymères monofonctionnels de masses moléculaires différentes. Celles-ci sont déterminées par diffusion de la lumière.

		$\overline{M}_w$ DDL.	ε_{max}.	$\overline{M}_N$.
Polystyrènes monofonctionnels.	P III	20 000	320	-
	SL II	35 000	330	-
	SL I	6 000	275	5 800
	P IV	84 000	400	-
	P V	10 000	460	-
Polystyrène bifonctionnel.	G I	10 500	430	9 600

Nous avons fait figurer au tableau ci-dessus, pour quelques polystyrènes, les valeurs de la masse moléculaire, les coefficients d'extinction moléculaires qui en résultent dans chaque cas pour $\lambda_{max} = 2\,880$ Å, ainsi que les valeurs de M_n calculées à partir de la teneur en azote du polymère; la précision devient illusoire si la masse moléculaire dépasse 5 000 (10 000 si le polymère est bifonctionnel).

L'accord entre les différentes valeurs trouvées de ε est satisfaisant si l'on considère que les calculs ont été faits en tenant compte de la valeur moyenne en poids de la masse moléculaire (la seule à être connue avec précision), alors qu'en fait nous réalisons un dosage de groupes terminaux, c'est-à-dire une détermination de $\overline{M}_n$.

Les deux principales causes d'erreur de nos mesures sont la polydispersité des échantillons d'une part, et d'autre part les désactivations accidentelles de carbanions terminaux sous l'action d'impuretés inévitables, et dont l'effet est d'autant plus marqué que la masse moléculaire du produit est plus élevée.

L'ensemble de ces résultats démontre clairement qu'il est possible d'obtenir des polymères ω aminés par désactivation de polymères carbanioniques par le paraaminobenzoate d'éthyle. Une étude de la réactivité chimique des fonctions amines terminales sera publiée prochainement.

(*) Séance du 17 avril 1961.

(1) M. Szwarc, *Nature*, 178, 1956, p. 1168.
(2) M. Szwarc, *Makromoleculare Chemie*, 35, 1960, p. 132.
(3) M. Szwarc, *Adv. Polym. Sc.*, 2, 1960, p. 275.
(4) P. Rempp et M. H. Loucheux, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1958, p. 1497.
(5) P. Rempp, V. I. Volkov, J. Parrod et Ch. Sadron, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1960, p. 919.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Préparation et nitration de la phénylcellulose.* Note (*) de MM. **Pierre Lhoste** et **Michel Aubouy**, présentée par M. Georges Champetier.

Préparation et nitration de la monophénylcellulose. Le produit obtenu comporte deux groupements ONO_2 par motif glucose, et deux groupements NO_2 par noyau phényl, corps chimiquement stable, dont la structure fibreuse a presque totalement disparu, soluble dans les mêmes solvants que la nitrocellulose, et présentant une grande affinité pour le nitroglycérol.

Parmi les éthers cellulosiques, la phénylcellulose semble particulièrement intéressante par la possibilité qu'elle offre d'obtenir, si on la nitre, une macromolécule portant des groupes nitrates et nitrés. En effet, l'acide nitrique peut estérifier les groupes hydroxyles libres de la cellulose et nitrer les noyaux phényliques substitués sur la chaîne cellulosique.

Les éthers phényliques peuvent être préparés par action du paratoluène sulfonate de phényle sur la cellulose ([2]) mais cette méthode ne conduit qu'à de faibles taux de substitution. Désirant obtenir un éther monosubstitué nous avons employé une méthode différente : la cellulose mercerisée est tosylée en milieu pyridinique anhydre par le paratoluène sulfochlorure ([1]), ([3]). En traitant l'ester formé par une solution chaude de phénate de sodium dans le phénol ([4]) il se forme la phénylcellulose et du paratoluène sulfonate de sodium.

Nous avons ainsi préparé la monophénylcellulose. Celle-ci se nitre sans difficulté en bain phosphonitrique. Nous avons opéré à 15°, avec un rapport de nitration de 50 et obtenu le dinitrodinitrate de monophénylcellulose. Il serait sans doute possible de fixer trois groupements NO_2 par noyau aromatique en effectuant la nitration à température plus élevée ([4]).

Le produit que nous avons préparé a un taux d'azote total de 13,9 % et un taux d'azote nitrique de 7,2 %. C'est un corps solide jaune, et dont la structure fibreuse a presque totalement disparu. Chimiquement stable, il présente aux épreuves de chauffage une résistance analogue à celle de la nitrocellulose. Il s'enflamme spontanément vers 250°. Il est soluble dans l'acétone, les acétates d'éthyle, de butyle et d'isoamyle, le nitrométhane, le nitrobenzène. Il est insoluble dans les alcools, le benzène, les solvants chlorés. Mis au contact du nitroglycérol, il gonfle rapidement en donnant une pâte brune.

En résumé c'est un corps dont la stabilité chimique et les solubilités sont voisines de celles de la nitrocellulose, mais son affinité pour le nitroglycérol est nettement supérieure.

Tosylation de la cellulose. — Le linters, broyé à sec, est mercerisé par une solution de soude à 18 %, puis lavé soigneusement au méthanol anhydre. On déplace l'alcool par de la pyridine anhydre et l'on introduit

le paratoluène sulfochlorure. On refroidit énergiquement, on ajoute de l'acétone et l'on précipite le tout dans un grand excès d'eau distillée. On essore, on lave au méthanol et l'on sèche sous vide. On mesure le degré de substitution en dosant le soufre fixé. Le degré de substitution maximal qu'on puisse atteindre est très voisin de 2. Après 70 h de réaction il n'augmente pratiquement plus. Un degré de substitution de 1 est atteint en 8 h environ. Le rendement est de 95 %.

Phénylation de la tosylcellulose. — Après un certain nombre d'essais infructueux en milieu pyridinique à froid, nous avons adopté la technique suivante. On prépare une solution de phénate de sodium dans le phénol qu'on déshydrate sous vide. La tosylcellulose est introduite dans ce mélange et l'on chauffe pendant 8 h à 110° sous azote. On précipite le tout dans un grand excès d'eau distillée bouillante. La phénylcellulose est essorée, lavée au méthanol puis séchée. Après divers essais, les proportions de réactif suivantes nous ont semblé les plus convenables : Pour un motif tosylglucose, 140 mol de phénol et 10 mol de phénate de sodium. On contrôle le degré de substitution par dosage du soufre résiduel. Le produit obtenu a une couleur gris pâle et une structure fibreuse très dégradée. Les rendements sont supérieurs à 88 %.

Nitration de la phényl-cellulose. — Composition du bain : NO_3H, 40 %; P_2O_5, 25 %; PO_4H_3, 35 %.

Rapport de nitration, 50; température, 15°; durée, 5 h.

Le produit obtenu est noyé dans un grand excès d'eau glacée, essoré et extrait 12 h au méthanol dans un Soxhlet. Taux d'azote nitrique, 7,2 %; taux d'azote total, 13,9 %, ce qui correspond au dinitrodinitrate de monophénylcellulose. Les rendements sont de 90 % environ.

(*) Séance du 17 avril 1961.

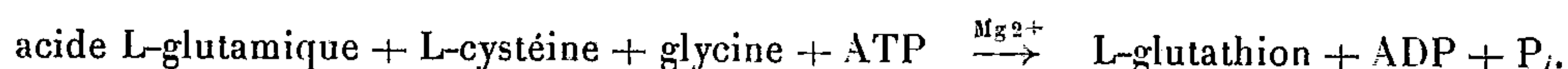
(1) HEUSER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 670.
(2) C. A. MACKENSIE et D. A. SHIRLEY, *Ind. Engng. Chem.*, 46, n° 7, 1954, p. 1490.
(3) RICHARD W. ROBERTS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 1175-1178.
(4) Z. A. ROGOVIN et T. V. VLADIMIROVA, *Khim. Nauka i Prom.*, 2, 1957, p. 527-528.

(*Laboratoire Central des Poudres,*
12, *quai Henri-IV, Paris*, 4e.)

CHIMIE THÉORIQUE. — *Mécanisme d'action des cations métalliques activateurs ou antagonistes dans l'oxydation de* SH *des thioprotéines.* Note de Mme **Andrée Goudot** et M. **Michel Faguet**, présentée par M. Louis de Broglie.

Activité de cations des métaux de transition dans la formation de la liaison S—S par oxydation. Elle dépend de la structure électronique du cation permettant ou non la formation de liaison par résonance entre les atomes intéressés, par l'intermédiaire d'une orbite 3 *d*. L'antagonisme a été étudié pendant la croissance exponentielle des colonies bactériennes (1).

Dans la formation de certains métabolites et particulièrement de précurseurs d'enzymes (zymogènes) il se produit des liaisons S—S après oxydation des groupements SH des thioprotéines, comme la cystéine et le glutathion. Deux molécules de cystéine ou de glutathion donnent : $2SH + O_2 = S—S + H_2O_2$. Cette oxydation ne se produit que très lentement dans l'air, mais elle devient très rapide si les molécules de cystéine ou de glutathion sont coordonnées à certains cations métalliques alors que d'autres inhibent la réaction. Dans *Echerichia coli* on trouve surtout du glutathion dont la synthèse enzymatique se fait selon :



$$\text{acide L-glutamique} + \text{L-cystéine} + \text{glycine} + \text{ATP} \xrightarrow{Mg^{2+}} \text{L-glutathion} + \text{ADP} + P_i.$$

La liaison S—S a donc lieu entre les SH des résidus cystéines.

1. Catalyse par cations métalliques libres. — Dans la formation de complexe d'hybridation le glutathion se lie au cation métallique à l'aide des atomes appartenant à des groupements qui les rendent fortement coordinateurs. Ce sont le N du groupement NH_2 de l'acide glutamique, le N et le S du résidu cystéine. Deux molécules de glutathion (ou trois de cystéine) forment avec le cation métallique un complexe hexavalent par orbites internes $3d^2\,4s\,4p^3$. La molécule O_2 neutre n'a plus pour se coordonner au cation central que les orbites externes $4d$ pour une liaison d'autant plus instable que les orbites occupées servent d'écran.

Cependant par leur structure électronique les cations des métaux de transition d'un même groupe ont chacun un mécanisme d'action différent.

Ils peuvent être : 1° actifs en fixant O_2 et en permettant une liaison par résonance, entre les atomes qui doivent réagir, par l'intermédiaire d'une de leurs orbites; 2° simplement fixer O_2 sans qu'il y ait d'interaction entre O_2 et les substrats; 3° ne pas fixer O_2 dans le complexe.

Dans le complexe on peut supposer les deux systèmes dans le plan XY avec les SH selon des axes voisins X, Y.

Mn^{2+} (5 élect. $3d$) : Dans la formation d'un complexe $3d^2\,4s4p^3$, après appariement des électrons $3d$, le 5e électron $3d$ occupe seul l'orbite $3\,d_{xy}$ qui est une orbite π du cation métallique. La formation de complexe chélaté à

l'aide d'atomes coordinateurs fortement donneurs augmente le potentiel rédox tendant à stabiliser la cation central dans son état de valence le plus haut. On peut donc penser que le cation métallique utilise son 5e électron $3d_{xy}$ pour une liaison π avec O_2 qui lui est faiblement coordonné. Ce 5e électron $3d_{xy}$ résone donc entre le cation central et O_2. Mais l'orbite $3d_{xy}$ a des lobes positifs selon + X et + Y où sont liés les groupements SH. Il peut donc s'établir à l'aide de l'orbite $3d_{xy}$ une liaison que nous appellerons *liaison par résonance* entre O_2 et les deux groupements SH.

Le calcul de distribution des charges à l'intérieur du complexe indique sur S une charge positive amenant une rupture entre S et H. La réaction d'oxydation est donc rendue possible. De plus la résonance sur les deux S situés dans le même plan selon + X et + Y permet la liaison S—S.

Fe^{2+} (6 élect. $3d$) : Comme dans le cas précédent, le complexe a tendance à se stabiliser dans son état ferrique. On peut donc supposer que Fe^{2+} utilise son 6e électron $3d$ pour une liaison π avec O_2. Cet électron occupant l'orbite $\pi\,3d$, il se produit entre O_2 et les SH une liaison *par résonance* comme dans le cas de Mn^{2+}.

Expérimentalement, la quantité de O_2 consommée dépend de la concentration en thioprotéine quand celle-ci est en excès [2]. Donc le H_2O_2 produit de la réaction est utilisé selon : $SH + SH + H_2O_2 = S{-}S + 2\,H_2O$.

Co^{2+} (7 élect. $3d$) : Pour que se forme le complexe $3d^2\,4s\,4p^3$ il faut que le 7e électron $3d$ soit promu sur une orbite antiliante du cation métallique. O_2 coordonné au cation central par une orbite externe $4d$ peut capter cet électron. On a alors un complexe cobaltique auquel est lié l'ion O_2^-. Le complexe fixe donc l'oxygène de l'air, mais il n'y a pas d'interaction entre O_2 et les groupements SH. En effet ici l'électron $3d_{xy}$ est complètement délocalisé sur O_2. Il n'y a plus de résonance donc pas de réaction d'oxydation. Expérimentalement, la quantité de O_2 consommée dépend de la concentration en Co^{2+}. Le complexe cobaltique formé étant très stable il y a blocage des thioprotéines et de O_2, d'où inhibition de la réaction de synthèse.

Ni^{2+} (8 élect. $3d$) : Une seule orbite peut être libérée pour une liaison par orbite interne. Il n'y a donc plus possibilité de liaison avec la molécule neutre O_2. Comme de plus les molécules de substrat donnent un complexe stable il y a inhibition de la réaction par blocage du substrat.

Énergie de dissociation. — On calcule l'énergie de résonance dans les complexes 2G SH-métal et GS-SG-métal. Le complexe vers lequel tend la réaction est celui où les électrons occupent les niveaux de plus basse énergie. Donc celui de ces complexes ayant l'énergie de résonance la plus basse puisqu'ils ont le même nombre d'électrons. La différence entre ces énergies de résonance donne, en valeur algébrique, l'énergie de dissociation de S—S.

1° *avec* Fe^{2+} : L'énergie de résonance est plus basse dans le complexe GS-SG-métal. Donc la réaction a tendance à se faire vers la synthèse. La

différence entre les énergies de résonance correspondant à la synthèse est de 62,2 kc (chaleur de formation de S—S est de 63,8 kc).

2° *avec* Co^{2+} *et* Ni^{2+} : Les énergies de résonances sont plus basses dans le complexe 2GSH-métal. L'énergie en faveur de la dissociation SH + SH est de 17,6 kc pour Co^{2+} et 36 kc pour Ni^{2+}.

2. CATALYSE PAR LE COUPLE CYTOCHROME OXYDASE-CYTOCHROME C. — Dans les tissus *in vivo* la réaction d'oxydation des groupements sulphydryl des thioprotéines est réalisée sans production de H_2O_2 par l'action du cytochrome oxydase en présence de cytochrome *c* (3). Selon l'hypothèse faite sur le rôle actif des cytochromes dans la chaîne respiratoire (4); c'est-à-dire que le cytochrome oxydase n'est pas seulement un transporteur d'électron mais réalise la dissociation $O_2 = O + O$, l'oxygène est alors utilisable pour les oxydations.

Comme dans la chaîne respiratoire on a : cyt. oxydase $Fe^{3+} + O_2 =$ cyt. oxydase $Fe^{2+} — O^+ + O$ et en présence de cyt. *c*, cyt. oxydase $Fe^{2+} —O^+ + O + 2$ cyt. *c* $Fe^{2+} =$ cyt. oxydase $Fe^{3+} + O^- + O^- + 2$ cyt. *c* Fe^{3+}. La réaction d'oxydation est alors réalisée sans formation de H_2O_2.

De même est réalisée l'oxydation de la phényl-diamine dans le muscle cardiaque.

Remarque. — L'activité *in vivo* de ces cations des métaux de transition et de ces enzymes sur la croissance exponentielle de colonies bactériennes a été l'objet d'une étude expérimentale (1) : *a.* sur des bactéries aérobies; *b.* sur des bactéries anaérobies.

(1) M. FAGUET et A. GOUDOT, *Bull. Soc. Chim. Biol.* (sous presse).

(2) MICHAELIS et BARRON, *J. Biol. Chem.*, 83, 1929, p. 191.

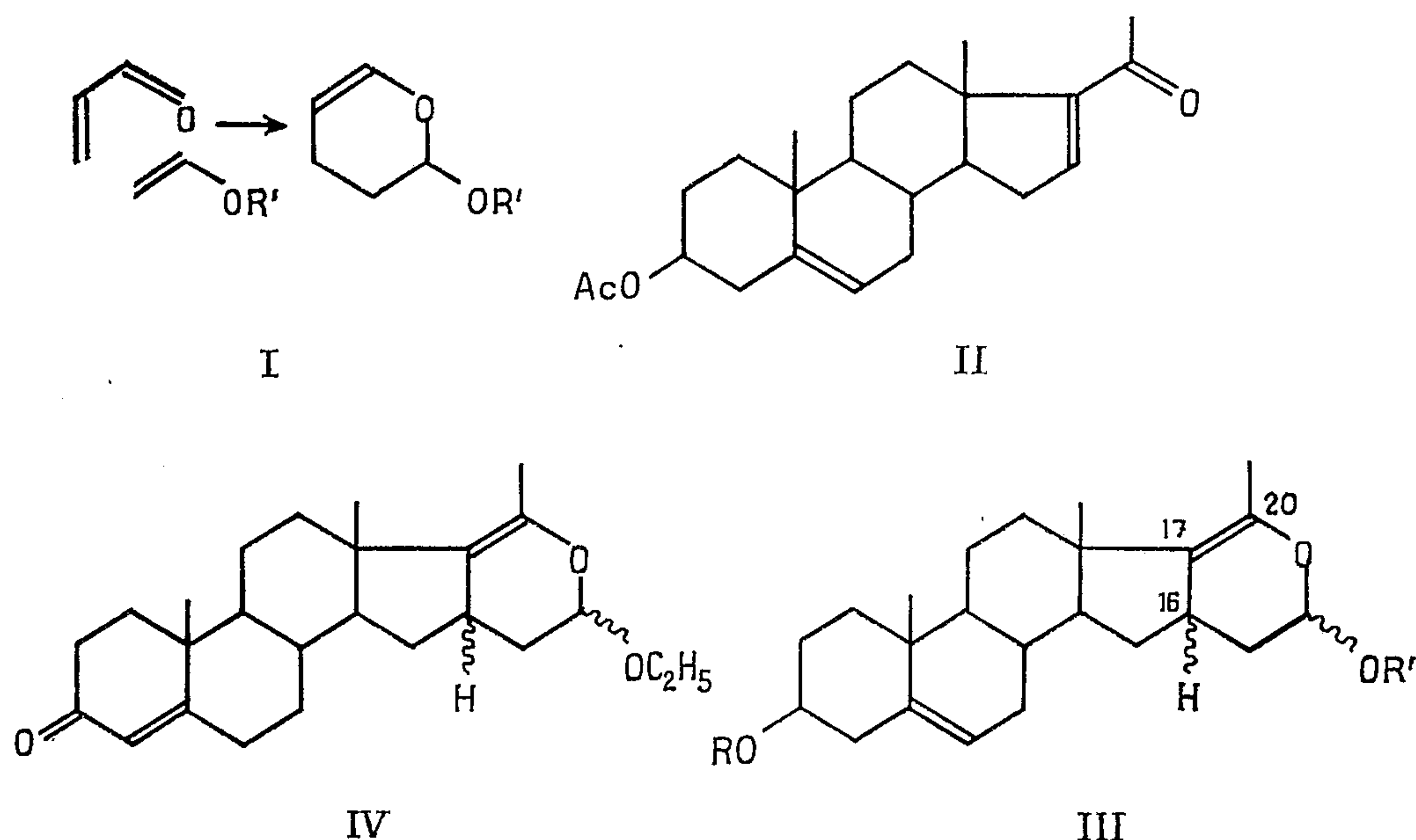
(3) SUMNER, *The Enzyme*, p. 365 et 614.

(4) A. GOUDOT, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 722 et 1194.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Addition thermique d'éthers vinyliques aux dérivés de la pregn-16-èn-20-one.* Note (*) de MM. **Sylvestre Julia** et **Hubert Linarès**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le 3 β-acétoxy pregna 5.16-dien 20-one et l'éther éthylvinylique ou *n*-butylvinylique donnent des produits d'addition qui forment une nouvelle famille de stéroïdes portant un cycle alcoxydihydropyrannique joint aux carbones 16 et 17 de l'androstane. Quelques dérivés ont été obtenus.

Les progrès récents dans la chimie des corticoïdes ont souligné l'importance biologique de certaines substitutions dans le cycle D, en particulier aux carbones 16 et 17 [1]. Il est donc intéressant de préparer divers stéroïdes substitués à ces positions [2]. La présente Note porte sur les corps (III) et (IV) qui sont, à notre connaissance, les premiers représentants d'une nouvelle famille de stéroïdes portant un cycle dihydropyrannique joint aux carbones 16 et 17 de l'androstane. Leur synthèse nous avait été inspirée par l'existence dans d'autres groupes de quelques substances naturelles possédant dans leur squelette un noyau dihydropyranne : l'ajmalicine, l'alstonine, l'alstonidine, la serpentine, la tétraphylline, la réserpinine, la mitraphylline, les uncarines, le plumieride, la pluméricine, l'aucubine, la verbénaline et la génipine en sont des exemples.



On savait depuis longtemps que les aldéhydes et cétones α, β-éthyléniques donnaient par chauffage avec les éthers alcoylvinyliques des composés d'addition : des alcoxydihydropyrannes [3] (par exemple : *fig.* 1).

Nous avons trouvé que la 3 β-acétoxy pregna 5.16-dien 20-one (II)

chauffée pendant 48 h à 185° avec un excès d'éther *n*-butylvinylique et un peu d'hydroquinone, conduisait facilement à 42 % d'un produit d'addition (III, R = Ac, R' = *n*-C_4H_9), F 137°, $[\alpha]_D$ — 124°, $C_{29}H_{44}O_4$ (calculé %, C 76,27; H 9,71; trouvé %, C 76,38; H 9,64), spectre infrarouge : 1736 et 1244 cm^{-1} (acétate), 1692 cm^{-1} (C=C—O).

La cétone (II) traitée pendant 60 h à 180° avec un excès d'éther éthylvinylique contenant un peu d'hydroquinone, donne par cristallisations directes 48 % d'un produit principal d'addition (III, R = Ac, R' = C_2H_5), F 181°, $[\alpha]_D$ — 123°, $C_{27}H_{40}O_4$ (calculé %, C 75,66; H 9,41; trouvé %, C 75,85; H 9,48), spectre infrarouge : 1730 et 1249 cm^{-1} (acétate), 1695 cm^{-1} (C=C—O). Par chromatographie des eaux mères du produit précédent, on obtient 10 % d'un produit secondaire d'addition (III, R=Ac, R' = C_2H_5), F 154°, $[\alpha]_D$ — 205°, $C_{20}H_{40}O_4$ (calculé %, C 75,66; H 9,41; trouvé %, 75,57; H 9,22), spectre infrarouge : 1730 et 1249 cm^{-1} (acétate), 1698 cm^{-1} (C=C—O), présentant dans l'ensemble une grande similitude avec celui du produit principal F 181°.

Quant à la stéréochimie des nouveaux composés (III), l'hydrogène en 16 serait β si l'on admet que le diénophile attaque du côté α le moins substitué, comme cela avait déjà été supposé pour les produits d'addition de l'anhydride maléique avec des dérivés du 20-méthylène pregn 16-ène ([4]).

Les acétates (III, R = Ac, R' = *n*-C_4H_9), (III, R = Ac, R' = C_2H_5), F 181 et 154° sont saponifiés par le bicarbonate de sodium dans le méthanol aqueux en alcools correspondants (III, R = H, R' = *n*-C_4H_9), F 133°, $[\alpha]_D$ — 70°, $C_{27}H_{42}O_3$ (calculé %, C 78,21; H 10,21; trouvé %, C 78,14; H 10,09), spectre infrarouge : 3 311 cm^{-1} (OH), 1701 cm^{-1} (C=C—O); (III, R = H, R' = C_2H_5) F 172°, $[\alpha]_D$ — 47°, $C_{25}H_{38}O_3$ (calculé %, C 77,67; H 9,91; trouvé %, C 77,43; H 10,16), spectre infrarouge : 3 340 cm^{-1} (OH), 1706 cm^{-1} (C=C—O) et (III, R = H, R' = C_2H_5), F 124°, $[\alpha]_D$— 200°, $C_{25}H_{38}O_3$ (calculé %, C 77,67; H 9,91; trouvé %, C 77,84; H 10,03), spectre infrarouge : 3 322 cm^{-1} (OH), 1701 cm^{-1} (C=C—O).

Le cycle alcoxydihydropyrannique étant stable en milieu alcalin, on peut oxyder les alcools précédents selon Oppenauer pour obtenir par exemple à partir de l'alcool F 172° la cétone conjuguée (IV), F 165°, $[\alpha]_D$ + 100°, λ_{max}^{EtOH} 241 mμ (ε = 15 000), $C_{25}H_{36}O_3$ (calculé %, C 78,08; H 9,44; trouvé %, C 78,17; H 9,36).

Les corps précédents deviennent maintenant accessibles à partir des sapogénines et peuvent être considérés comme dérivant du pregnane. Ils ont l'intérêt d'avoir une fonction énol-éther en 20 qui devrait permettre diverses transformations en vue d'études thérapeutiques.

(*) Séance du 10 avril 1961.

([1]) L. H. Sarett, *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 82, 1959, p. 802; E. Oliveto, *ibid.*, p. 808; J. Fried et A. Borman, *Vitamins and Hormones*, 16, 1958, p. 303.

(2) *Voir* par exemple L. F. FIESER et M. FIESER, *Steroids*, Reinhold Publishing Corp., New-York, 1959, p. 689-696.

(3) R. I. LONGLEY et W. S. EMERSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 3079; W. E. PARHAM et H. E. HOLMQUIST, *ibid.*, 73, 1951, p. 913; C. W. SMITH, D. G. NORTON et S. A. BALLARD, *ibid.*, 73, 1951, p. 5267; W. S. EMERSON, G. H. BIRUM et R. I. LONGLEY, *ibid.*, 75, 1953, p. 1312; M. F. ANSELL et B. GADSBY, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 3388; K. C. BRANNOCK, *J. org. Chem.*, 25, 1960, p. 258.

(4) F. SONDHEIMER et R. MECHOULAM, *J. org. Chem.*, 24, 1959, p. 106; R. H. MAZUR et G. P. MUELLER, *Chem. Abstr.*, 51, 1957, p. 2070; R. H. MAZUR, *ibid.*, 51, 1957, p. 4436.

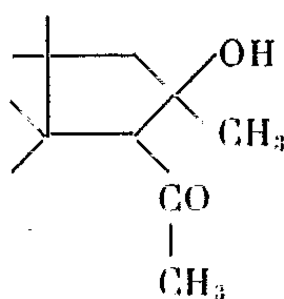
(*École Nationale Supérieure de Chimie*, 11, *rue Pierre-Curie*, *Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactions des hypohalogénites alcalins sur quelques composés cycliques acétylés stériquement encombrés.* Note (*) de MM. **Joseph Wiemann** et **Roger Jon**, présentée par M. Marcel Delépine.

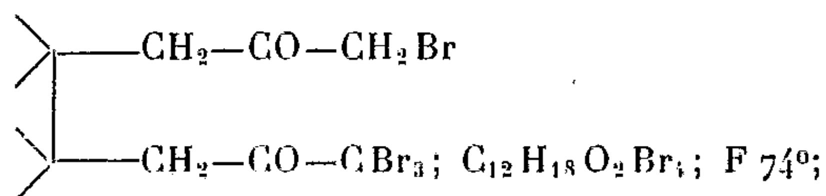
En dehors de la formation d'une trihalométhylcétone d'une stabilité relative due à cet encombrement stérique (3), les cétols du type $\left(\begin{array}{l}C\begin{smallmatrix}OH\\CH_3\end{smallmatrix}\\ |\\ CHCOCH_3\end{array}\right.$ conduisent à des dicétones $\left(\begin{array}{l}CO-CH_2Br\\CO-CBr_3\end{array}\right.$ et les cétols cycliques tétrabromés correspondants.

L'action des hypohalogénites, en particulier des hypobromites, sur les méthylcétones donne souvent des réactions anormales (1). Nous avons constaté une réaction particulière avec certains composés cycliques acétylés stériquement encombrés.

Ainsi l'action de l'hypobromite de sodium sur les deux β-cétols cis et trans



obtenus aisément à partir de l'oxyde de mésityle (2) donne la formation d'une dicétone linéaire tétrabromée cristallisée

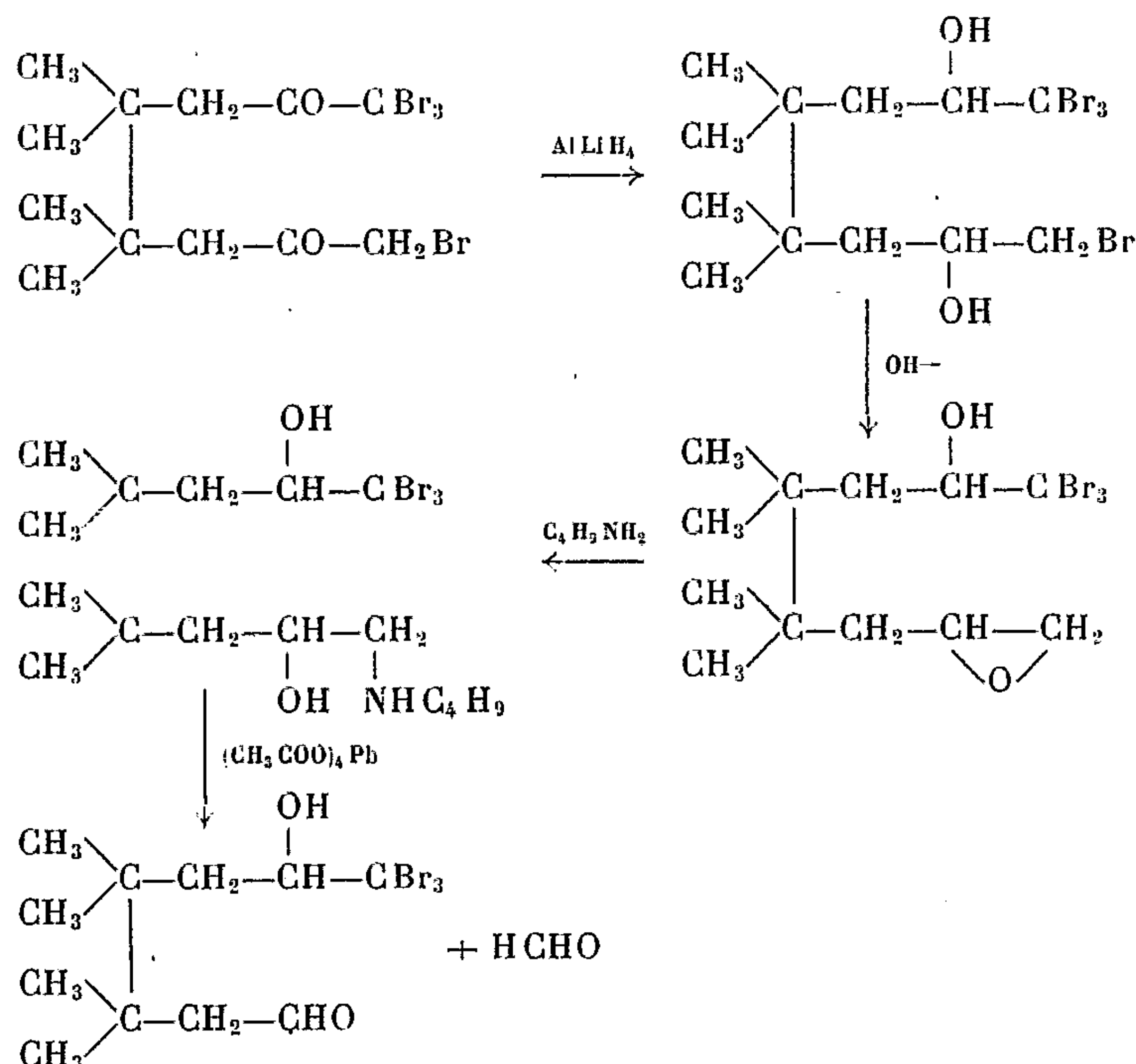


bandes infrarouges à 1 710 et 1 742 cm^{-1} correspondant bien aux groupements carbonylés substitués indiqués. La position des atomes de brome sur ce squelette a pu être déterminée par une série de réactions :

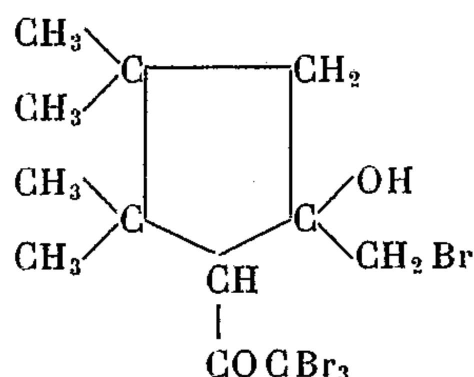
— passage à l'ε-diol linéaire tétrabromé au moyen de l'hydrure de lithium aluminium à basse température;

— formation d'un époxyde et coupure de celui-ci en aminoalcool par l'action d'une amine primaire;

— coupure de cet aminoalcool par le tétracétate de plomb et identification de la partie aldéhydique légère obtenue (formol) d'après le schéma



Cette dicétone bromée a été cyclisée en cétol cyclique bromé isomère. Ce dernier composé est également obtenu, si dans l'action de l'hypobromite de sodium sur le β-cétol mentionné ci-dessus, on laisse séjourner après disparition de l'hypobromite les cristaux de la dicétone bromée dans le milieu alcalin. Le cétol bromé cyclique a été transformé en acide monohalogéné et bromoforme; il a donc la formule

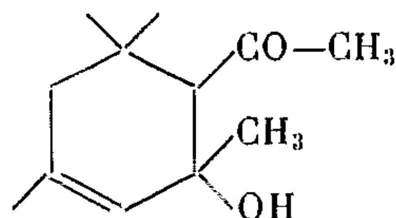


F 133°; bandes infrarouges à 3 240 et 1 689 cm^{-1} correspondant bien aux groupements OH et CO indiqués.

Les acétylcyclopentène et acétylcyclopentane substitués résultant de la déshydratation en milieu acide des β-cétols ci-dessus, puis l'hydrogénation du composé obtenu, ont été également soumis à l'action de l'hypobromite de sodium. Dans ces réactions nous avons isolé les composés tribromés correspondants et généralisé à la série alicyclique les travaux de Fuson [3]. Celui-ci avait montré qu'un empêchement stérique important peut conférer à la trihalométhylcétone formée intermédiairement une

stabilité relative et la rendre isolable sans que l'alcalinité du milieu ne la décompose directement en sel d'acide carboxylique et haloforme.

Nous avons enfin généralisé les résultats précédents à la série cyclohexanique. Pour cela nous avons préparé le cétol et la cétone correspondante cyclohexaniques-isomères des composés cyclopentaniques précédents, et possédant de plus les mêmes substituants sur les carbones situés en α et β de la fonction cétonique, soit



et la cétone saturée non hydroxylée correspondante. Ceux-ci sont obtenus par dimérisation de l'oxyde de mésityle en présence de lithium dans l'éther anhydre ([4]) et hydrogénation; soumis à l'action de l'hypobromite de sodium, ils ont conduit à des composés bromés analogues, mais avec un rendement beaucoup plus faible.

Cette étude a permis d'obtenir des résultats comparables en série alicyclique avec des composés cyclopentaniques et cyclohexaniques stériquement encombrés. Dans cette série le rôle de l'encombrement stérique prête moins à discussion que pour les méthylcétones arylés étudiés par Fuson ([3]), les substituants du cycle ne pouvant pas exercer d'autre influence ici. Du fait de la relation entre la conformation des cycles et l'encombrement de la fonction acétyle les rendements obtenus en série cyclopentanique sont bien supérieurs à ceux obtenus en série cyclohexanique.

La réaction de l'hypobromite de sodium sur les β-cétols cycliques pouvant être considérée comme résultant de la cétolisation interne de dicétones ε linéaires a montré qu'on obtenait un dérivé tétrabromé de cette dicétone. Le mécanisme semble devoir être mis en rapport avec une dicétolisation qui se produit dès l'obtention du groupement CBr_3; la recétolisation se faisant ensuite facilement dès la formation du groupement CH_2Br qui augmente le caractère positif du carbone du groupement carbonyle.

Les détails expérimentaux paraîtront dans une autre revue, *voir* aussi ([5]).

(*) Séance du 17 avril 1961.

([1]) M. Charpentier, H. Rivière, A. Skrobek et B. Tchoubar, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 1444 et M. Charpentier et A. Skrobek, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1391 et 1534.

([2]) M. Kolobielski, *Ann. Chim.*, 10, 1955, p. 271; J. Wiemann et M. Jon, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 1125.

([3]) B. A. Bull, W. M. E. Ross et R. C. Fuson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 1935, p. 764.

([4]) F. A. Braude, B. F. Gofton, G. Lowe et E. S. Waight, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 4054.

([5]) R. Jon, *Thèse Ingénieur-Docteur*, Paris, 1961.

(*Laboratoire de Chimie organique structurale,*
24, *rue Lhomond, Paris,* 5e.)

MINÉRALOGIE. — *Epitaxies des germes d'oxyde de cadmium formés sur le cadmium.* Note (*) de M. **Florent Bouillon** [1] et Mme **Marcelle Jardinier-Offergeld** [2], transmise par M. Jean Timmermans.

Les relations entre la forme des germes d'oxyde et l'orientation du métal sur lequel ils croissent ont été clairement établies pour plusieurs métaux cubiques [3].

Dans le système $Cd/CdO/O_2$ on peut suivre l'édification d'un oxyde cubique (type NaCl) sur un métal hexagonal compact.

Rappelons que le cadmium utilisé était de pureté 99,99 + % (ASA), amené sous forme monocristalline par fusion et cristallisation lente sous argon purifié, découpé électrolytiquement sans distorsion et poli successivement chimiquement et électrolytiquement.

Les résultats que nous avons pu obtenir sur quelques faces du métal sont représentés dans un triangle stéréographique (*fig.* 1).

On remarque immédiatement que dans certains cas les germes sont tous orientés dans une même direction.

Il semblait donc utile de déterminer si ces directions étaient associées à des axes cristallographiques du métal sous-jacent.

Nous avons schématisé (*fig.* 2) les faits observés sur quelques faces simples :

Sur les faces $(10\bar{1}0)$ et $(10\bar{1}3)$ qui font partie de la même zone d'axe $[\bar{1}2\bar{1}0]$, les germes ont des formes identiques et présentent la même orientation par rapport aux axes cristallographiques du métal.

Le plan $(21\bar{3}2)$ paraît tout aussi simple.

Par contre, la situation est plus complexe sur les plans $(21\bar{3}0)$ et $(21\bar{3}1)$ (*fig.* 1 et 2).

Enfin, sur le plan basal (0001), on observe des germes triangulaires équilatéraux qui semblent répartis au hasard, ce qui paraît compatible avec le grand nombre d'orientations azimuthales possibles.

La diffraction électronique et la microdiffraction localisée nous ont permis de compléter ces observations par des données structurales précises.

Elles étaient généralement obtenues à partir de couches d'oxyde décollées du cadmium par dissolution du métal dans le mercure [4].

Il est aisé d'obtenir le diagramme d'une région quelconque du film de surface ne dépassant pas 1 μ^2 (microscope électronique Hitachi HU 10).

Les résultats ainsi obtenus sont plus sûrement interprétables que ceux de la diffraction par réflexion qui ne permet pas cette localisation.

Toutes les diffractions effectuées à travers les germes en forme de triangles équilatéraux correspondent au même plan du réseau réciproque de CdO : le plan (111).

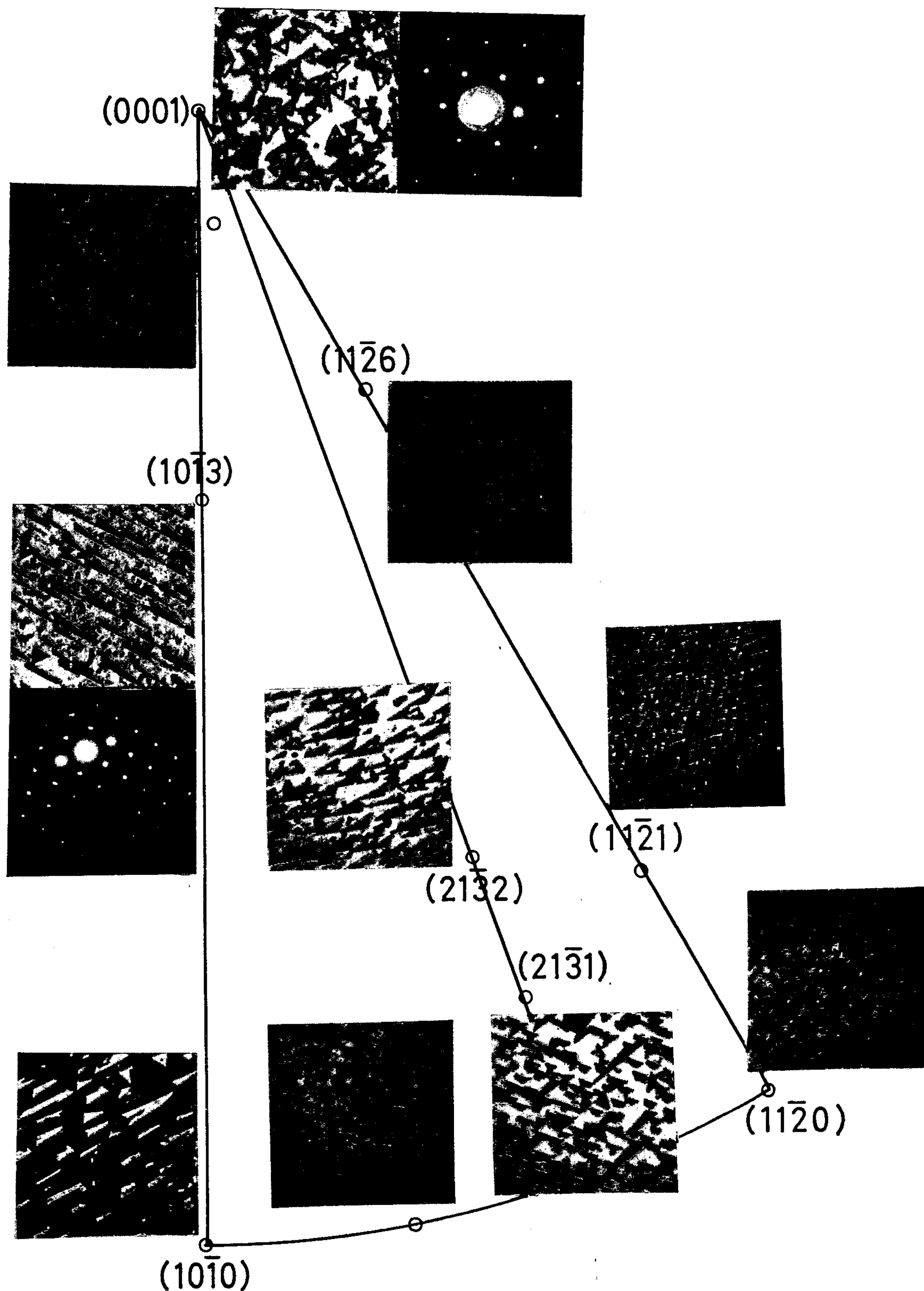


Fig. 1. — Triangle stéréographique montrant l'aspect des germes d'oxyde de cadmium en fonction de l'orientation cristalline du cadmium (G × 1000).

Diffraction électronique localisée :

a. dans un germe en forme de triangle équilatéral : plan (111) CdO//plan (0001) Cd;

b. dans un germe en forme de bâtonnet :

plan (110) CdO//plan $(10\bar{1}3)$ Cd, $[110]$ CdO//$[\bar{1}2\bar{1}0]$ Cd.

Cependant, les points constituant un certain nombre de rangées sont d'intensité anormalement faible.

Les diagrammes des « couches continues » classiques traitées de façon identique ne présentent pas cette particularité.

Les germes en forme de bâtonnets ou de triangles allongés donnent des diagrammes qui correspondent au plan (110) du réseau réciproque de CdO.

La figure 1 donne les résultats obtenus à partir de germes allongés décollés d'une face $(10\bar{1}3)$ du métal.

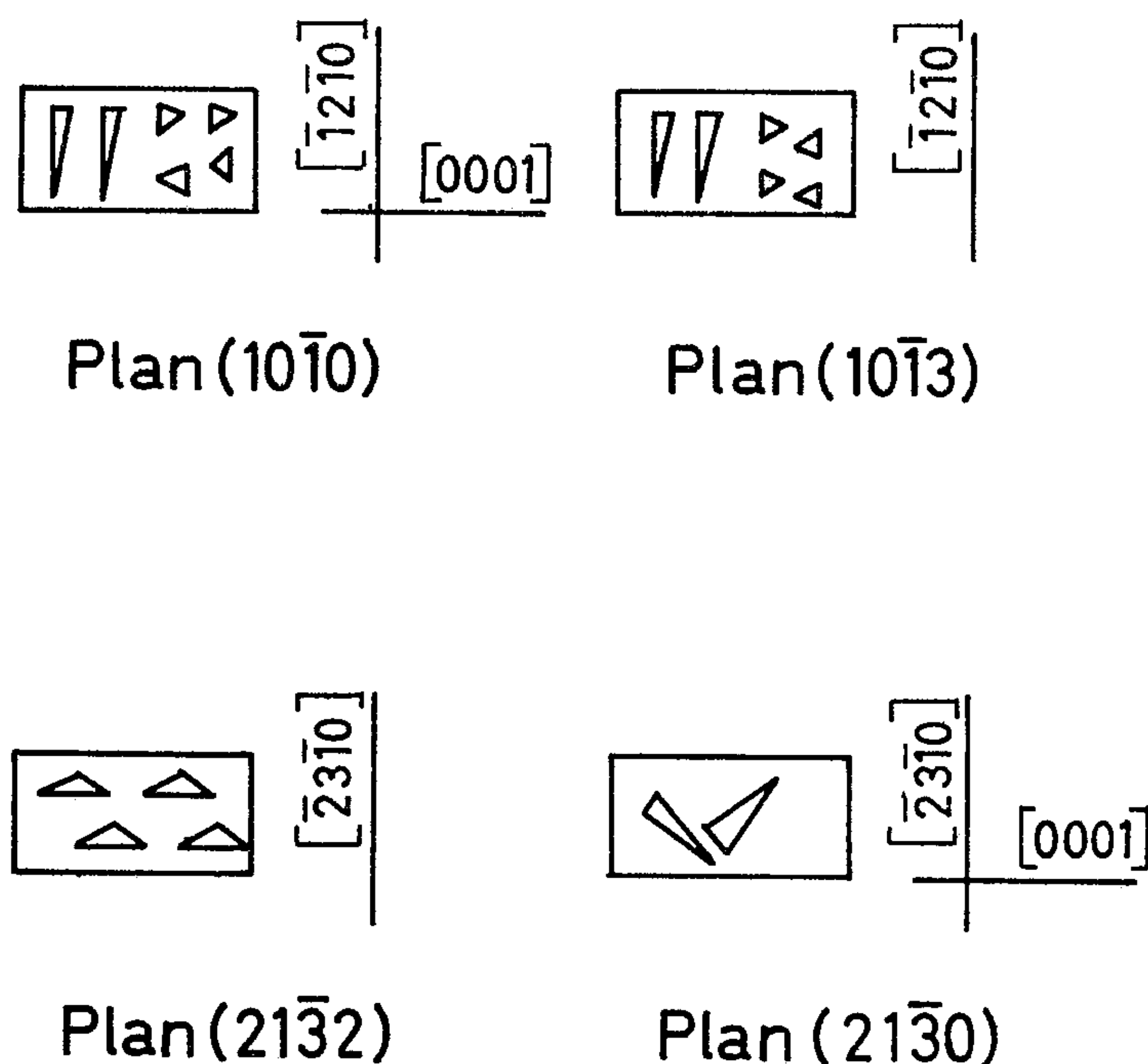


Fig. 2. — Relations entre la direction des germes d'oxyde de cadmium et les axes cristallins du cadmium.

Le grand axe des triangles allongés ou des bâtonnets est confondu avec la direction [110] de CdO, et avec la direction $[\bar{1}2\bar{1}0]$ du métal (*fig.* 2).

En plus de l'orientation plan sur plan CdO sur Cd, les germes sont également alignés suivant des directions cristallographiques bien précises du métal de base.

Dans le cas du plan $(10\bar{1}3)$ du cadmium, nous avons obtenu :

$$(110)\,\mathrm{CdO}\,//\,(10\bar{1}3)\,\mathrm{Cd}, \qquad [110]\,\mathrm{CdO}\,//\,[\bar{1}2\bar{1}0]\,\mathrm{Cd}$$

et dans celui du plan basal (0001) du cadmium :

$$(111)\,\mathrm{Cd}\,//\,(0001)\,\mathrm{Cd}.$$

Cette orientation (111) a déjà été mise en évidence au cours d'autres travaux sur les couches continues formées à pression atmosphérique d'oxygène ([5]).

(*) Séance du 17 avril 1961.

(1) Associé au Fonds National de la Recherche Scientifique.

(2) Chargée de Recherche au Fonds National de la Recherche Scientifique.

(3) J. BARDOLLE, 6e *Réunion de la Société de Chimie Physique* (*Réactions superficielles des gaz sur les métaux*), 1956, p. 83; F. GRØNLUND et J. BENARD, *J. Chim. Phys.*, 53, 1956, p. 660; E. MENZEL, W. STÖSSEL et CHR. MENZEL-KOPP, *Z. Naturforsch.*, 12, 1957, p. 404; J. BOUGNIOT et N. NIFONTOFF, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1683.

(4) K. HÜBER, *C.I.T.C.E.*, IIIe Réunion, Berne, 1951, p. 117.

(5) L. N. D. LUCAS, *Proc. Roy. Soc.*, A 215, 1952, p. 162; G. BIANCHI, *Met. Italiana*, 46, 1954, p. 49.

(*Laboratoire de Chimie Minérale et Analytique, Université de Bruxelles.*)

PÉTROGRAPHIE. — *Observations à propos d'un lamprophyre micacé à microcline et apatite, riche en enclaves granitiques, au flanc sud du cap Sizun (Finistère).* Note (*) de MM. **Jean Cogné** et **Pierre-Roland Giot**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Description d'un lamprophyre hautement potassique (sizunite). L'abondance des enclaves granitiques d'origine profonde et l'assimilation sélective de certains de leurs constituants, jointes aux conditions régionales de gisement, permettent d'envisager sa genèse et celle des autres lamprophyres de l'Ouest-armoricain comme résultant d'une « pollution » d'un magma basique au contact des séries qu'il traverse.

Le lamprophyre étudié ici constitue un filon à bords nets, de 1 m de large en moyenne, orienté Nord-Ouest-Sud-Est, dans les granites à deux micas de la pointe du Raz. Il affleure dans la falaise au Sud du village de Kerudavel en Plogoff (cap Sizun, Finistère). Découvert en 1947 (1), ce lamprophyre présente une grande richesse en enclaves granitiques, dont la majorité est étrangère à celui qui forme les épontes du filon. Ce sont des débris d'un granite à biotite seule, dont la composition minéralogique (mise à part l'absence d'apatite) et la structure offrent une identité remarquable avec les granites d'anatexie liés aux migmatites de l'Anticlinal de Cornouaille (2). Or les granites à deux micas occupent ici la place d'un domaine migmatitique antérieur analogue, visible à l'état de « septa » plus ou moins importants (Le Loch), ce qui laisse prévoir justement l'existence du granite d'anatexie en profondeur.

Caractères pétrographiques et chimiques. — Il s'agit d'un lamprophyre micacé à microcline et apatite, à grain fin (0,2 mm), de couleur claire. Il présente une composition minéralogique assez constante d'un point à l'autre du filon :

Seul feldspath représenté, le *microcline* est abondant (57 à 62 %), clair et limpide, souvent bien maclé. La *biotite* (23 à 18 %) se présente en lamelles très pléochroïques à bords foncés, généralement fine (0,1 mm), avec isolément quelques grands cristaux hexagonaux (3-4 mm). L'*apatite* est fréquente en fines baguettes (6 %). Le quartz est rare (2 %) limité à quelques vides entre les feldspaths. Les *minerais* sont constitués par des granules et surtout des aiguilles fines et abondantes d'ilméno-rutile. En outre se notent des zones sub-isotropes et troubles, pigmentées d'oxyde de fer et associées à de petits amas de biotite : il s'agit, semble-t-il, d'amalgames complexes de silice et limonite vraisemblablement d'origine hydrothermale terminale. La structure « lamprophyrique » est très nette, caractérisée par l'idiomorphisme des minéraux essentiels.

Deux analyses chimiques (*a* et *b*) ont été effectuées dans cette roche (analyste : J. Patureau, C. N. R. S.), en comparaison desquelles nous donnons la moyenne de 15 analyses de minettes relevées dans H. S. Washington (3) :

	SiO_2.	Al_2O_3.	Fe_2O_3.	FeO.	MgO.	CaO.	Na_2O.	K_2O.	TiO_2	P_2O_5.	H_2O+.	H_2O-.	CO_2.	Norme CIPW-Lacroix.
a......	60,60	13,65	1,55	1,10	1,50	4,00	0,25	9,20	3,00	2,50	1,55	0,45	tr.	'II-4-(1) 2-1
b......	58,30	14,10	0,80	1,90	2,80	4,15	0,60	10,10	3,00	2,55	1,20	0,35	tr.	'II-4-(1) 2-1
Minette.	52,65	13,75	2,90	4,90	7,20	6,90	2,30	4,90	1,60	1,10	–	–	2,35	(II) III-5-2'-'3

Ces analyses confirment les caractères particuliers du lamprophyre étudié ici. Relativement peu ferro-magnésien il se caractérise surtout par une richesse exceptionnelle en K_2O et une pauvreté aussi remarquable en Na_2O. L'absence de CO_2 est également remarquable par rapport aux minettes qui contiennent habituellement une proportion assez notable de calcite. L'essentiel de CaO est ici associé à P_2O_5 pour former l'apatite, le reste entrant dans la constitution d'un plagioclase virtuel peu abondant, sans doute « en solution » dans le microcline.

La composition chimique, comme la composition minéralogique, montre donc que nous avons affaire ici à une roche originale appartenant à la famille des syénites alcalines perpotassiques, alors que les minettes se rattachent aux monzonites.

Nous désignons par la suite sous le nom de « *sizunite* » (cap Sizun) ce type particulier de lamprophyre micacé à microcline et apatite, hautement potassique et richement phosphoré.

Modifications subies par les enclaves. — Deux types d'enclaves s'observent dans le filon : d'une part des enclaves anguleuses de granite à deux micas provenant des épontes, d'autre part des enclaves globuleuses de granite à biotite d'origine profonde. Les premières ne montrent pas de transformations sensibles, ce qui peut s'expliquer par un séjour sans doute bref dans le magma lamprophyrique avant sa consolidation : leurs bordures sont franches et la limite granite-sizunite apparaît très nette au microscope. Les enclaves de granite à biotite, par contre, sont relativement modifiées.

Dans la masse de ces dernières, la structure originelle reste bien reconnaissable. Mais on y note une altération sélective de certains minéraux : la biotite en particulier est généralement corrodée, et partiellement remplacée par de fins agrégats ferro-titanés; l'apatite, fréquente dans le granite d'anatexie normal, est ici totalement absente.

En bordure de ces enclaves, sur une dizaine de millimètres, s'opère une transformation plus poussée, marquée par une corrosion des feldspaths qui sont uniformément auréolés, quelle que soit leur nature originelle, par du microcline lamprophyrique frais et limpide, en croissance épitaxique par rapport au squelette des feldspaths granitiques. Le quartz lui-même recristallise en plages homogènes entre ces feldspaths nouveaux remarquablement automorphes.

Le passage lamprophyre-granite est ainsi très graduel au plan des feldspaths, seules les biotites abondantes et fraîches (côté lamprophyre) et les quartz recristallisés (côté granite) soulignant une limite beaucoup moins tranchée qu'avec les enclaves à deux micas.

Il y a donc incontestablement une assimilation sur la bordure des enclaves granitiques d'origine profonde, et leur forme globuleuse en dérive. Mais le point important paraît être l'*assimilation sélective de la biotite*, et sans doute de l'apatite, dans la masse du granite, seuls les produits ferro-titanés de la biotite restant sur place.

Relations avec les autres roches filoniennes de la région, et origine possible des autres lamprophyres sud-armoricains. — La « sizunite » se place dans le même système de fracturation tardi-hercynienne Nord-Ouest-Sud-Est et Sud-Sud-Ouest-Nord-Nord-Est que les kersantites et les dolérites de l'ouest-Finistère. On est ainsi conduit à penser que tout cet ensemble présente une certaine parenté, bien mise en évidence d'un autre point de

vue par D. Metais ([4]) en ce qui concerne les dolérites et les kersantites : il est donc raisonnable d'admettre que la « sizunite » provient, comme les kersantites du magma basique qui nourrit par ailleurs les plus importants filons doléritiques de la région ([5]).

Une assimilation sélective du matériel granitique profond traversé par le magma basique paraît avoir abouti ainsi, après une sorte de percolation, à l'enrichissement de celui-ci en divers éléments, en particulier potassiques (altération préférentielle des biotites du granite) et pneumatolytiques (P_2O_5 et H_2O). Parallèlement et de la même façon, on peut se demander si ce n'est pas une assimilation analogue du matériel sédimentaire siluro-dévonien de la Rade de Brest qui expliquerait le mieux la transformation de ce même magma en kersantite par enrichissement sélectif en éléments magnésiens et pneumatolytiques (CO_2 et H_2O).

On sait en effet que, pour de nombreux auteurs, *une des origines possibles* des lamprophyres est liée à une telle pollution du magma basique au contact des roches sialiques. Pour T. F. W. Barth ([6]) en particulier, c'est là qu'il faut chercher la source des éléments pneumatolytiques caractéristiques de ces formations. Or, en complément de potassium pour la sizunite qui traverse les granites, et de magnésium pour les kersantites en milieu sédimentaire, il est assez frappant de constater que les éléments pneumatolytiques essentiels de ces deux types de lamprophyre sont justement ceux qui caractérisent également les séries qu'ils recoupent.

(*) Séance du 17 avril 1961.

([1]) P. R. Giot et J. Cogné, *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, n° 225, 1948, p. 57-60.

([2]) J. Cogné, *Thèse* (*Mém. Expl. Carte géol. Fr.*, 1957) et *Bull. Soc. géol. Fr.*, 1960, p. 213-226.

([3]) H. S. Washington, *U. S. Geol. Survey*, Prof. Pap., 1960, p. 99.

([4]) *Thèse* 3e *cycle*, Paris, 1960 et *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2202.

([5]) P. R. Giot, *C. R. Som. Soc. géol. Fr.*, 1946, p. 230-231 et 1955, p. 232-233.

([6]) *Theoretical Petrology*, Wiley, 1951.

(*Laboratoire de Géologie, Faculté des Sciences, Strasbourg.*)

GÉOLOGIE. — *Subsidence et Enallaxie, phénomènes fondamentaux régissant les dépôts du Stéphanien de Lons-le-Saunier (Jura).* Note (*) de M. **Georges Lienhardt**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Les phénomènes présidant à la formation d'un bassin houiller sont toujours délicats à définir, car différentes causes peuvent intervenir, soit simultanément, soit séparément. Je tenterai d'établir ici la manière dont se sont déposés les sédiments stériles et phytogènes du Stéphanien de Lons-le-Saunier, et je pense que la meilleure façon d'y parvenir est de rappeler ou encore d'établir certaines notions fondamentales concernant l'origine des sédiments [1].

1. Origine des sédiments. — Tout d'abord il faut souligner que le charbon est d'origine uniquement végétale, alors que les stériles sont d'origine purement minérale. Une seconde notion, observée à Lons-le-Saunier, est tout aussi importante et concerne spécialement les stériles; ils se répartissent en deux grands groupes : le premier comprend des roches grossières, *arkosiques*, provenant de l'altération d'une roche mère dénudée, dont on retrouve les minéraux constitutifs à peine altérés (grès arkosiques et conglomérats); le deuxième comprend au contraire des roches fines, *sans feldspaths* (grès gris fin, schistes) qui sont issues d'un sol pédogénétique installé sur la même roche mère, grâce à l'implantation végétale. Cette notion découle de la Biorhexistasie, théorie récemment proposée par H. Ehrart [2].

2. Mode de dépôt des stériles. Enallaxie (*fig.* 1). — D'origine différente, schistes et arkoses vont également avoir un dépôt différent; en effet, on observe qu'ils ne sont pas classés simultanément par ordre de granulométrie décroissante, mais on peut établir sur une même verticale, deux séquences types, l'une composée de roches arkosiques (conglomérat, grès arkosique grossier, grès arkosique moyennement grossier, grès arkosique fin) et l'autre, composée de roches sans feldspaths (grès gris fin, grès schisteux et schistes gréseux, schiste fin).

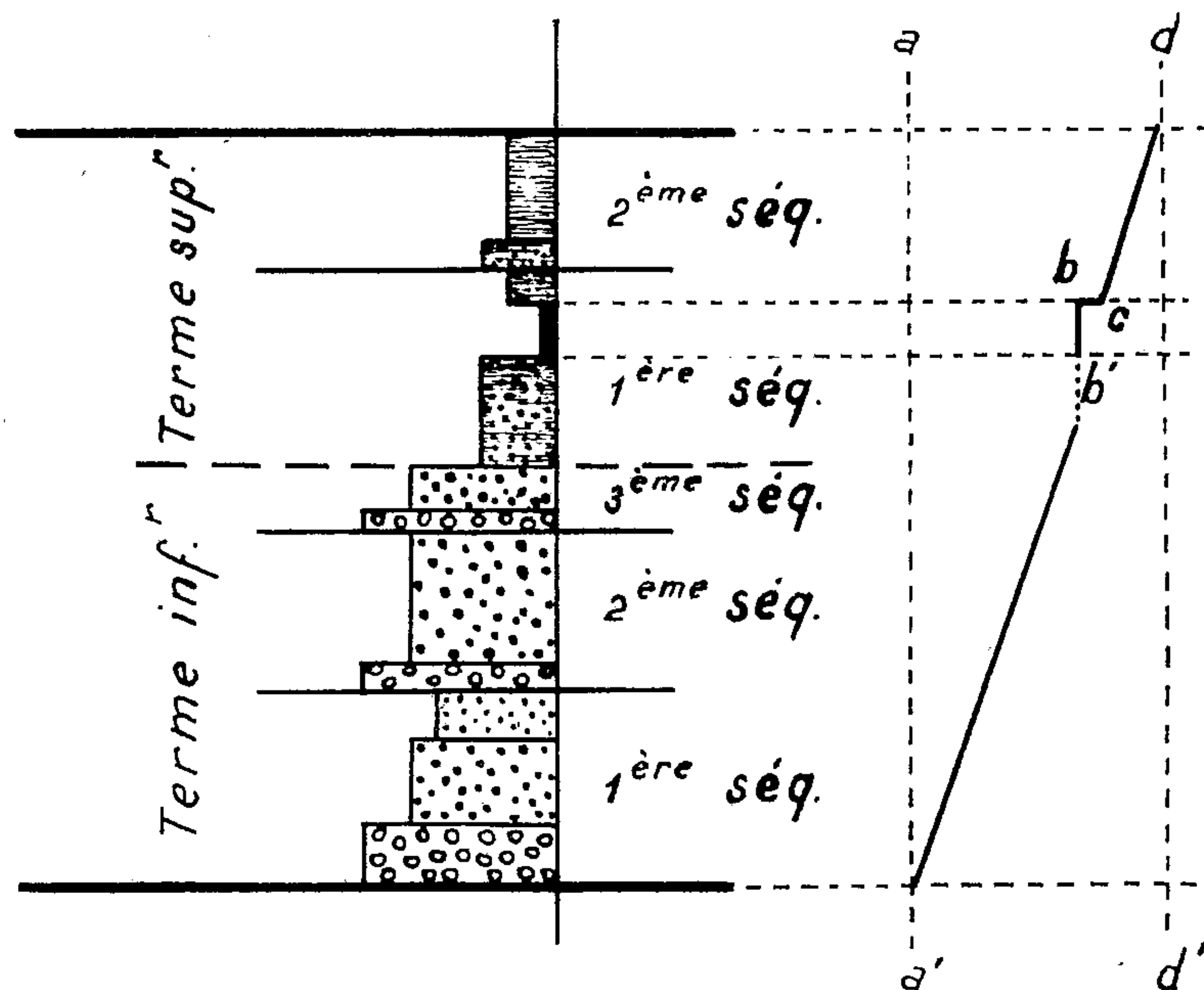
J'appelle *Enallaxie* (du grec εναλλαξος, l'un et l'autre alternativement), un phénomène dont le résultat se traduit par le dépôt d'une série composée de plusieurs thèmes (énallaxiques), eux-mêmes subdivisés en un terme inférieur arkosique et en un terme supérieur sans feldspaths; chacun de ceux-ci peut comprendre une ou plusieurs séquences. Tels sont les effets de « l'enallaxie ». Voyons-en maintenant les causes : elles sont de trois sortes, dont on ne pourrait dire laquelle est la plus importante.

a. Implantation et destruction répétées de la végétation, dont une des actions est, nous l'avons vu, de provoquer une altération différentielle de la roche mère, ce qui implique la fourniture à l'agent transporteur de matériaux différents suivant les cas.

b. Réseau hydrographique divaguant, dont le déplacement des cours d'eau provoque des érosions brutales suivies d'apport de matériel grossier, des dépôts lenticulaires imbriqués, la Rhéxistasie locale et temporaire, etc.

c. Affaissement lent et continu du fond du bassin de réception, qui assure la régularité des dépôts, en un mot de « l'enallaxie ».

Lorsque ces trois facteurs sont constants dans le temps et dans l'espace, seules des stampes stériles se déposent. Le matériel phytogène fourni par la sylve dont l'effet sur la roche mère est indispensable à l'élaboration des sédiments fins sans feldspaths subit, pour pouvoir se carboniser, trop de vicissitudes d'ordre mécanique (roulage, corrosion par l'eau) et chimique (putréfaction, etc.).



Exemple de thème énallaxique du Stéphanien de Lons-le-Saunier contenant une veine de charbon.

La composition des séquences est donnée dans le texte. La courbe placée à droite de la figure synthétise le mouvement théorique du fond du bassin : *aa'*, niveau au début du thème; *a'b'*, affaissement lent et continu; *b'b*, période de stabilité; *bc*, mouvement de subsidence; *cd*, affaissement lent et continu.

Enfin, il y a incompatibilité entre l'extension très grande d'une veine eu égard à l'exiguïté relative d'une séquence détritique : si la seconde est due à un dépôt de rivière, la première exige une étendue d'eau beaucoup plus vaste.

3. Mode de dépôt du charbon. Subsidence (*fig.* 1). — Le charbon ne fait pas partie, ni de l'une ni de l'autre séquence type. Le charbon est un sédiment, sans aucun doute, mais d'un type spécial. J'ai rappelé brièvement ci-dessus les raisons pour lesquelles il ne s'en forme pas chaque fois qu'il y a implantation végétale. On constate par ailleurs qu'il se place n'importe où dans une séquence non feldspathique et qu'il passe horizon-

talement d'une séquence à l'autre; il faut donc, pour expliquer le mode de gisement de la veine, que le mécanisme de « l'enallaxie » soit provisoirement détruit : seule la modification du mouvement d'affaissement est susceptible d'avoir une influence sur les autres conditions. La chronologie des faits est alors la suivante :

a. Période de stabilité du tréfond. — Remplaçant l'affaissement lent et continu, une période de stabilité du tréfond s'instaure : les rivières continuent d'alluvionner jusqu'à ce que, ayant atteint leur profil d'équilibre, leur action devienne nulle. Elles ont tendance à étaler leurs eaux en une vaste inondation, tranche d'eau calme et peu épaisse.

b. Luxuriance de la végétation. — Dans le calme établi, la végétation prend un développement extraordinaire et le dépôt phytogène se fait dans la gigantesque mare.

c. Mouvement de subsidence. — La stabilité acquise est rompue par un mouvement de subsidence. « L'énallaxie » reprend ses droits, une nouvelle stampe stérile se forme.

CONCLUSION. — La végétation intervient non seulement en tant que fournisseur du matériel phytogène, mais aussi (quand elle est présente) en tant que générateur du sol altérant la roche mère, d'où différentes origines du matériel sédimenté.

Pour interpréter le dépôt de la série houillère de Lons-le-Saunier, il est nécessaire de faire intervenir à la fois la notion d'affaissement lent et continu invoquée par A. Bersier ([3]), pour la molasse suisse, et celle de subsidence par saccades définie par P. Pruvost ([4]). La première suffit pour expliquer l'accumulation des séquences stériles, la seconde est nécessaire pour justifier l'extension de la veine de charbon et des sols de végétation fossilisés.

(*) Séance du 17 avril 1961.

([1]) G. LIENHARDT, *Subsidence et Enallaxie : deux phénomènes qui président aux dépôts stériles et phytogènes du Stéphanien de Lons-le-Saunier (Jura) Bull. Soc. géol. Fr.* (sous presse).

([2]) H. EHRART, *Genèse des sols en tant que phénomène géologique*, Masson, Paris, 1956.

([3]) A. BERSIER, *La sédimentation cyclique du type molassique paralique en fonction de la subsidence continue (Sédimentation et Quaternaire*, France, 1949).

([4]) P. PRUVOST, *Sédimentation et subsidence*, Livre jubilaire (Soc. géol. Fr.), 1930, p. 545.

(Bureau de Recherches Géologiques et Minières.)

GÉOLOGIE. — *Stratigraphie des calcaires de Blaye (Gironde).* Note de Mlle **Mauricette Veillon** et M. **Michel Vigneaux**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Depuis 1867, date à laquelle Matheron [1] reconnut l'antériorité d'âge des formations nummulitiques du Blayais par rapport à celles du Médoc (Calcaires de Saint-Estèphe et de Pauillac) avec lesquelles elles étaient auparavant confondues, de nombreuses opinions divergentes concernant la position statigraphique des affleurements de Blaye ont été émises [Gosselet, Benoist [2], Linder, Douvillé, Lambert, Castex, M. Abrard [3], M. Fabre [4], etc.]. Basées sur des études paléontologiques ou sur l'observation directe du terrain, elles se révèlent, dans l'ensemble, assez contradictoires, les divergences entre les auteurs portant principalement sur les trois points suivants :

a. la subdivision éventuelle de la formation calcaire marine de Blaye en deux ensembles distincts;

b. la position stratigraphique relative de ces calcaires et des couches « fluvio-marines » de Plassac;

c. l'âge de ces diverses assises du Blayais.

Actuellement, la synthèse des résultats acquis grâce aux recherches et observations effectuées, tant sur les matériaux de forages que sur les échantillons de terrain, semble apporter une solution valable à tous ces problèmes.

a. L'examen stratigraphique comparé des coupes de forages a particulièrement mis en évidence l'existence de deux séries à prédominance calcaire, de caractère marin franc et appartenant à deux subdivisions chronologiques successives de la même époque, la formation inférieure se rattachant à l'Éocène moyen, la supérieure à l'Éocène supérieur.

Or, à la suite d'une nouvelle étude systématique sur le terrain, il nous est apparu nettement que les affleurements à faciès calcaire marin, observables à Blaye même ou dans les environs immédiats, peuvent être également distribués suivant deux groupes sédimentaires d'âge différent.

La connaissance de leurs diverses caractéristiques faciologiques permet de rattacher ces affleurements, plus ou moins géographiquement disséminés, à l'une ou l'autre des deux unités stratigraphiques précédemment définies et de rétablir leur ordre de superposition. Nous avons ainsi été conduits à exclure l'une des hypothèses auparavant émises, selon laquelle tous ces calcaires ne seraient, à Blaye, que des aspects particuliers d'un même horizon statigraphique caractérisé par des passages latéraux de faciès très rapides. Ainsi, l'existence de deux zones statigraphiques bien distinctes, dans la succession calcaire de Blaye, est-elle un fait géologique incontestable.

Ces deux niveaux calcaires directement en contact dans tout le Blayais, apparaissent en fait, chronologiquement séparés l'un de l'autre, car il n'y a pas continuité de sédimentation entre eux. Ce fait, suggéré à l'affleurement par les modalités sédimentaires de la zone de séparation entre les deux successions, est bien confirmé par l'étude comparée des séries complètes qui se sont déposées plus au Sud. Il est en effet possible d'y remarquer le développement de couches différentes, intercalées entre les deux « Calcaires de Blaye », dont les relations stratigraphiques exactes peuvent être alors correctement dégagées.

Une lacune statigraphique affecte ainsi toute la région du Blayais et sépare les deux horizons calcaires considérés. Ces diverses observations tendent toutes à justifier la notion ancienne de l'existence d'un étage inférieur et d'un étage supérieur à Blaye.

Il y a toutefois lieu de noter que la coupure entre les deux formations, lorsqu'elle a été reconnue par les anciens auteurs, ne coïncide pas exactement avec celle que nous sommes amenés à établir, notre limite se situant dans la série sédimentaire à une position légèrement inférieure.

b. Quant aux dépôts « fluvio-marins » de Plassac qui surmontent les calcaires de Blaye, leur position statigraphique cesse de constituer un problème si l'on considère leur développement dans un autre cadre paléogéographique. En bordure du synclinal de Bordeaux, ils peuvent être parfaitement délimités au sein des séries à faciès alternants formées dans des conditions de stabilité plus grande qu'à Blaye où des mouvements de vaste amplitude ont provoqué de brusques et considérables changements dans l'ordonnancement des faciès. On observe alors simplement le passage vertical assez insensible du calcaire supérieur de Blaye à un horizon, tout d'abord comparable et bien marin, puis, de plus en plus saumâtre, lui-même progressivement remplacé par les assises typiquement lacustres qui, à l'affleurement, caractérisent la région de Plassac. Les sédiments témoignent donc simplement d'un phénomène plus ou moins rapide de régression marine, les dépôts fluvio-lacustres se situant à la fin de la séquence sédimentaire majeure dont le calcaire supérieur de Blaye représente la phase de transgression marine maximale.

c. En ce qui concerne l'âge de ces différentes assises, les études de micropaléontologie et de paléoécologie statigraphiques réalisées nous permettent d'apporter les précisions suivantes :

— Le calcaire inférieur de Blaye (base des affleurements de la Citadelle), se situe dans le Lutétien et plus précisément au sommet du Lutétien moyen dont il représente la phase transgressive maximale.

— Le calcaire supérieur (sommet des affleurements de la Citadelle; carrière de l'Octroi), auquel sont liées les couches fluvio-marines de Plassac, correspond à la première phase transgressive de l'Éocène supérieur.

En conclusion, le Lutétien supérieur, connu dans tout le Bordelais, n'est pas représenté dans la succession du Blayais. Quant à l'Éocène supérieur, il témoigne d'une phase initiale transgressive, assez rapidement interrompue par les mêmes phénomènes qui vont profondément modifier ensuite la paléogéographie de la région nord-aquitaine.

(1) *Bull. Soc. géol. Fr.* (2), 24, 1867, p. 197-228.
(2) *Journ. d'Hist. Nat. de Bordeaux et du S. O.*, 1888.
(3) *Bull. Soc. géol. Fr.* (5), 1, 1931, p. 3-20.
(4) *Thèses Sciences*, Bordeaux, 1939.

(*Laboratoire de Géologie Approfondie, Faculté des Sciences, Bordeaux.*)

GÉOLOGIE. — *Sur la présence du Nummulitique à l'Est de Kaboul (Afghanistan).* Note (*) de M. **Guy Mennessier**, présentée par M. Pierre Pruvost.

A 50 km à l'Est de la capitale afghane, entre sa sortie des gorges du Tangui-Gharou et son confluent avec le Pandjchir, le Kaboul traverse une très puissante série de schistes et de calcaires, avec des intercalations massives d'ophiolites, vers le sommet de laquelle je viens de découvrir des Nummulites sur le Tapé-Omar-Khel.

Cette série que je propose de nommer *série de Kotagaé*, du nom d'un village situé à 40 km à l'Est de Kaboul, repose sur la série des calcaires de Khinguil d'H. H. Hayden (1) dont j'ai montré par ailleurs (2) qu'elle montait jusque dans le Sénonien. La superposition normale des deux séries est visible en de nombreux points, bien que la série calcaire et les terrains métamorphiques sous-jacents viennent fréquemment en recouvrement sur la série de Kotagaé. Celle-ci supporte en discordance une série sablo-argileuse continentale, très souvent conglomératique, de type Siwaliks, qui n'a pu être datée avec précision jusqu'à maintenant et qu'il convient de rapporter au Néogène.

Dans sa région type, la série de Kotagaé occupe une large zone déprimée, s'allongeant du Nord-Nord-Ouest vers le Sud-Sud-Est, que suit le bas Pandjchir. L'importance des affleurements de Néogène rend difficile l'observation d'une coupe continue. La mise en place des roches vertes, jointe au refoulement de la série de Kotagaé sous le chevauchement du Tangui-Gharou dirigé vers l'Est a encore compliqué le problème.

La meilleure section actuellement connue s'observe le long du Kaboul et sur les hauteurs environantes en aval des gorges du Tangui-Gharou. La série renversée débute par des calcaires cristallins sans fossiles en bancs minces (il s'agit d'un niveau local) surmontés par un puissant ensemble de schistes gris, à bancs de radiolarites, renfermant d'énormes lentilles de calcaires gris. Des calcaires analogues, ou gris sombre, forment des alternances régulières vers la base des schistes. Ces schistes et ces calcaires sont traversés par de petits sills de serpentine et renferment des amas et des couches souvent régulières de roches vertes parmi lesquelles prédominent des dolérites, des andésites très basiques ou des basaltes. La mise en place de ces roches a produit, autour des massifs tant soit peu importants, un métamorphisme de contact qui se marque dans le paysage par des teintes caractéristiques rouges, violacées, vertes ou blanc livide. Les bancs de calcaires sont changés en marbre blanc; les radiolarites donnent des roches siliceuses à sphérolites. Les schistes prennent souvent un aspect tacheté et des teintes vives. Il est intéressant de remarquer que les roches précédentes accusent un métamorphisme léger prouvé par la présence de chlorites

bleues de néoformation et d'épidote. Ce métamorphisme est également prouvé par la présence de séritoschistes tachetés, gris clair et gris foncé, au milieu des schites loin des roches vertes. Ces constatations sont dues à M. l'Abbé P. Bordet qui a examiné mes roches en lames minces.

Plus haut, la série de Kotagaé est essentiellement constituée d'ophiolites parmi lesquelles dominent les serpentines. Celles-ci supportent chaotiquement des paquets de grès et de pélites grenat, visibles de loin. C'est, associés à des pélites rouges, vers le sommet de la série serpentineuse, que j'ai découvert au Tapé-Omar-Khel des calcaires à Nummulites alternant avec des bancs à Huîtres. Au-dessus des serpentines, bien que traversés par des filons des mêmes roches, viennent de puissants calcaires gris clair, qui paraissent malheureusement dépourvus de fossiles.

La faunule de Foraminifères du Tapé-Omar-Khel renferme les formes suivantes que le Dr Mathias Kaever a eu la courtoisie de déterminer : *Nummulites atacicus* Leym., *N.* cf. *beaumonti* d'Archiac et Haime, *N. obtusus* Sow., *N. perforatus* Montfort (= *N.* cf. *uroniensis* Heim), *N. suburoniensis* Mme H. de Ciz., accompagnées de *Globorotalia* cf. *crassata* Cushman, *Gl.* sp. et de *Triloculina* sp. et *Quinqueloculina* sp. A ces formes s'ajoutent des Lenticulinidés et des Rotaliidés indéterminables. Cette faunule est à placer dans le Lutétien. Elle conduit ainsi à rattacher essentiellement la série de Kotagaé à l'Éocène inférieur et moyen, sa base correspondant au Crétacé terminal.

Bien après l'annonce de la présence de l'Éocène à Nummulites en Afghanistan entre Ghazni et Gardez par C. L. Griesbach ([3]), H. de Cizancourt, Mme H. de Cizancourt et H. Vautrin ([4]) devaient découvrir quelques riches gisements à Nummulites dans une région voisine, sur la route de Gardez au Khost. Les fossiles provenaient d'une série de grès glauconieux alternant avec des argiles vertes et admettant quelques intercalations de calcaires et de schistes rouges. Peu après, Mme H. de Cizancourt décrivait les Foraminifères ([5]), les répartissant dans l'Yprésien et le Lutétien. Cette série du « flysch » de Gardez et du Khost apparaissait en liaison directe avec les séries du même âge connues le long de la frontière afghano-pakistanaise, depuis le Béloutchistan jusqu'au Cachemire, en passant par la région de Kohat et l'Hazara. On pensait que la zone de sédimentation du « flysch » ne pénétrait pas profondément en Afghanistan et qu'elle épousait la courbure orientale des chaînons frontières au Sud-Est de Kaboul.

La découverte de la série de Kotagaé, largement développée à l'Est de la capitale afghane et que j'ai également retrouvée au Sud de la ville en direction de Gardez, conduit à modifier très profondément le schéma paléogéographique précédent. Il n'est pas encore possible de savoir si la série de Kotagaé, qui occupe actuellement un vaste graben ne s'est déposée que dans cette zone déprimée Nord-Sud, ou a au contraire recouvert les zones voisines, c'est-à-dire l'ensemble des confins méridionaux de l'Hindou-Kouch. Dans tous les cas, la notion d'une fosse du flysch épousant le tracé

des chaînons du Seistan est à modifier complètement dans l'Est de l'Afghanistan.

La série comparable la plus proche et la mieux connue est celle des environs de Kohat qui comprend l'Éocène inférieur (de bas en haut : calcaire de Tarkhobi, schistes de Tarkhobi, schistes de Panoba et calcaire de Shekhan) et l'Éocène moyen (schistes de Chharat inférieurs et supérieurs, calcaire de Kohat) (6). Cette série apparaît très comparable à celle de Kotagaé, dont elle se distingue par des horizons gypsifères à la base des schistes de Chharat et au sommet du calcaire de Shekhan et par l'absence d'ophiolites. On notera aussi la présence d'espèces de Nummulites communes au calcaire de Kohat et à celui de Tapé-Omar-Khel.

En résumé, la découverte d'une faunule de Nummulites à l'Est de Kaboul permet de mettre en évidence un Éocène inférieur et moyen très épais, bourré de roches vertes, dans la région de Kaboul. On est ainsi conduit à étendre largement vers le Nord, jusqu'au centre des confins méridionaux de l'Hindou-Kouch la zone de sédimentation du Nummulitique de type flysch qu'on croyait devoir passer largement au Sud-Est de Kaboul, en suivant la courbure externe des chaînons frontières.

(*) Séance du 17 avril 1961.

(1) H. H. HAYDEN, *Mem. Geol. Surv. India*, 19, 1911, 12 figures, 19 planches, 1 carte.

(2) G. MENNESSIER, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 242.

(3) C. L. GRIESBACH, *Rec. Geol. Surv. India*, 25, 1892, pt. 2, p. 59-109, 2 planches.

(4) H. DE CIZANCOURT, Mme H. DE CIZANCOURT et H. VAUTRIN, *Bull. Carte géol. Fr.*, 7, fasc. 7, 1937, p. 377-400, 2 figures.

(5) Mme H. DE CIZANCOURT, *Mém. Soc. Géol. Fr.*, 18, fasc. 1, 1938, p. 1-28, 3 planches.

(6) *Lexique stratigraphique international*, 52, fasc. 8, 1957.

(*Université de Kaboul.*)

LIMNOLOGIE. — *Propriétés utiles de certains sédiments lacustres.* Note (*) de M. **Bernard Dussart**, transmise par M. Jacques Bourcart.

Une partie importante (27 %) des terres émergées est sans contact direct avec les océans. Parmi les bassins remplis d'eau continentale, une part non négligeable est en relation avec les fleuves et la mer par un ou plusieurs émissaires sans importance notable.

Les lacs peuvent être classés en trois catégories :

1° les lacs à bilan hydrologique positif;

2° les lacs à bilan hydrologique négatif;

3° les lacs à bilan hydrologique nul.

Les premiers reçoivent les eaux météoriques et les eaux de ruissellement de leur bassin d'alimentation en telle quantité que, une fois déduits l'évaporation à leur surface et les écoulements latéraux (phréatiques), ils peuvent alimenter un ou plusieurs émissaires dirigeant vers la mer leurs eaux de surface.

Les seconds, situés dans des zones arides, disparaissent progressivement et sont des reliques rappelant qu'antérieurement les régions dans lesquelles ils subsistent recevaient plus d'eau qu'actuellement. Ce sont le plus souvent des lacs salés. Leur disparition semble inévitable.

Les derniers enfin sont à un stade intermédiaire et, tôt ou tard, ils devront être classés dans l'une ou l'autre des catégories précédentes.

Quel que soit leur destin, les lacs sont des incidents géographiques permettant la décantation des matériaux apportés par les affluents, voire directement par les précipitations (cendres, poussières, etc.). La nature même de leur cuvette permet de penser que, excepté pour certains lacs karstiques, les matériaux ainsi déposés y sont définitivement.

Ces matériaux peuvent être de différentes natures et être l'objet de phénomènes divers (fermentation, percolation, etc.). Certains matériaux amenés par des affluents importants peuvent être transportés loin de leur premier lieu de dépôt quand les conditions sont favorables (courants de turbidité, glissements sous-lacustres, etc.).

L'étude des sédiments lacustres n'est, actuellement, qu'ébauchée. Cependant, dans certaines circonstances, elle s'avérerait très intéressante. Dans les lacs méromictiques, par exemple, et tout particulièrement quand l'origine de la méromicticité est ectogénique ou biogénique, les couches profondes d'eau *et* les sédiments sont éliminés des processus évolutifs superficiels de la croûte terrestre pour un temps très important à l'échelle de l'homme : plusieurs siècles, voire millénaires. Dans certains lacs, il est possible de retrouver aisément les dépôts datant des périodes de réchauffement partiel de l'époque würmienne (10 à 12 000 ans).

Dans les lacs holomictiques, il serait de même possible de différencier ceux dont les sédiments sont définitivement bloqués en zones calmes (lacs à fonds homogènes, stratifiés et fins) et ceux présentant des dépôts remaniés et sujets à érosion, transport, échanges, etc. par suite des conditions même de dépôt.

Sans vouloir donner d'exemples ici, préalablement à toute étude serrée et motivée du problème, il est utile de rappeler que certains lacs ont des sédiments mous, homogènes et pratiquement azoïques permettant de les considérer comme de bons pièges à déchets non organiques. L'orientation prise par certaines industries ne sachant que faire de leurs déchets dangereux pour la vie sous toutes ses formes, de rechercher dans le milieu marin (¹), en continuel remaniement et où la sédimentation est souvent lente, un lieu de débarras pour ces déchets, ne doit pas faire oublier que certains lacs pourraient être utilisés aux mêmes fins, à condition de connaître, avant toute implantation d'installation ou déversement, les qualités physiques et chimiques des dépôts qui doivent permettre une véritable fossilisation par ennoyage de ces déversements et déchets à condition que ceux-ci soient solides ou compactés.

(*) Séance du 17 avril 1961.

(¹) J. BOURCART, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1951.

(Centre de Recherches géodynamiques de la Faculté des Sciences de Paris, Thonon, Haute-Savoie.)

MÉTÉOROLOGIE. — *Données synoptiques relatives à certains orages à grêle.* Note de MM. **Jean Lacaze** et **Paul Tardieu**, transmise par M. Charles Maurain.

L'analyse des cartes au sol et en altitude montre que la chaîne des Pyrénées, prise dans son ensemble, joue un grand rôle dans la formation des groupes importants d'orages à grêle, si le mouvement des masses froides qui l'attaquent est favorable.

1. *Résultats antérieurs.* — Sur le plan synoptique, quelques auteurs ont obtenu récemment des corrélations intéressantes entre les événements météorologiques de grande échelle et l'existence d'orages à grêle qui leur sont manifestement associés : Dessens (1) relève l'importance de vents forts entre 6 et 12 km d'altitude, tandis que Beckwith (2) insiste plutôt sur celle des fronts froids. Ceux-ci, en liaison avec le microrelief (en l'occurrence, le microrelief peut consister en massifs montagneux relativement isolés) paraissent déjà jouer, dans certains cas, le principal rôle à l'échelle des 20 km (3).

Bultot (4) attribue, en partie, l'influence du relief à l'accélération des vents généraux par les versants élevés s'opposant à leur circulation, tandis que Casanobe (3) trouve que les chutes de grêle paraissent se localiser dans le « rabattant » des chaînes montagneuses, sur la trajectoire de l'air froid.

2. *Données utilisées.* — Il est notoire que les statistiques de chutes de grêle sont extrêmement difficiles à établir. N us avons limité notre recherche au cas (dénommé cas G) de grêle destructrice intéressant une région de l'échelle du département ; la presse ne manque pas alors d'en faire mention.

Nous avons utilisé les cartes originales de la Météorologie Nationale, reproduites par la station de Toulouse-Francazal, et le *Bulletin Quotidien d'Études*. L'étude porte sur l'année 1960.

L'écartement des stations de radiosondages de Bordeaux et de Nîmes a paru trop grand pour que leurs indications thermodynamiques puissent être étendues ou interpolées. Pour la même raison, on ne parlera pas de courants-jets.

3. *Résultats obtenus.* — Le cas G se produit si :

1° Un front froid, pratiquement orienté Nord-Sud, venant du golfe de Gascogne, se déplace vers l'Est en devenant au sol nettement caractérisé par une ligne de tendance nulle immédiatement au Nord des Pyrénées. Le cas G intéresse alors les départements proprement pyrénéens.

2° Une invasion froide en altitude, venant de secteur sud, franchit les Pyrénées : le cas G intéresse alors la moyenne vallée de la Garonne.

Le cas G ne se produit pas dans tous les autres cas et en particulier si :

a. Le front froid venant du Nord a la direction Ouest-Est;

b. L'invasion froide venant de l'Ouest chevauche les Pyrénées.

Le cas 2° ci-dessus se retrouve, avec une relative facilité, à une échelle inférieure à celle de G, confirmant la déduction de Casanobe.

La cause retenue par Bultot paraît, d'après nos renseignements, plutôt concerner des groupes d'orages à grêle de faible étendue.

(1) H. DESSENS, Association d'Études des Moyens de Lutte contre les Fléaux atmosphériques, Bulletin n° 7, Toulouse, 1959.

(2) W. B. BECKWITH, *Geophysical Memoirs*, n° 5, Washington, 1960.

(3) G. CASANOBE, *Annales Climatologiques*, Perpignan, 1959.

(4) F. BULTOT, Bureau Climatologique, Communication n° 17, Bruxelles, 1959.

(*Faculté des Sciences, Toulouse.*)

MYCOLOGIE. — *Sur le développement des apothécies du Lichen* Roccella Montagnei *Bel.* (*Roccellacées*). Note de M[me] **Marie-Agnès Letrouit-Galinou**, présentée par M. Roger Heim.

Roccella Montagnei Bel. est un Lichen fruticuleux, à thalle découpé en lanières, dans les bords desquelles se développent de nombreuses apothécies, qui ensuite apparaissent à la surface en crevant le cortex.

Tout au début, leur ébauche est un petit *glomérule stromatique* compact. Ensuite (*voir* la figure), ce glomérule grossit et prend la forme d'un cône surbaissé, de 80 à 100 μ de diamètre, à sommet pointé vers l'extérieur, et dans lequel se différencient successivement :

1° au sommet, un toit ou *tectum* (*a*), formé d'hyphes entremêlées, à membrane très épaisse, chargée de granulations brunes. Ce tectum s'accroît d'abord en même temps que l'apothécie; plus tard, il se disloque et disparaît;

2° à la base, un *plancher* (*h*) peu épais, formé, comme le toit, d'hyphes entremêlées à granulations brunes;

3° entre le tectum et le plancher, reposant sur celui-ci, un *nodule central* (*d*), dont les cellules demeurent courtes, se renflent et ne se pigmentent que tardivement. Dans ce nodule sont probablement logées les cellules ascogoniales;

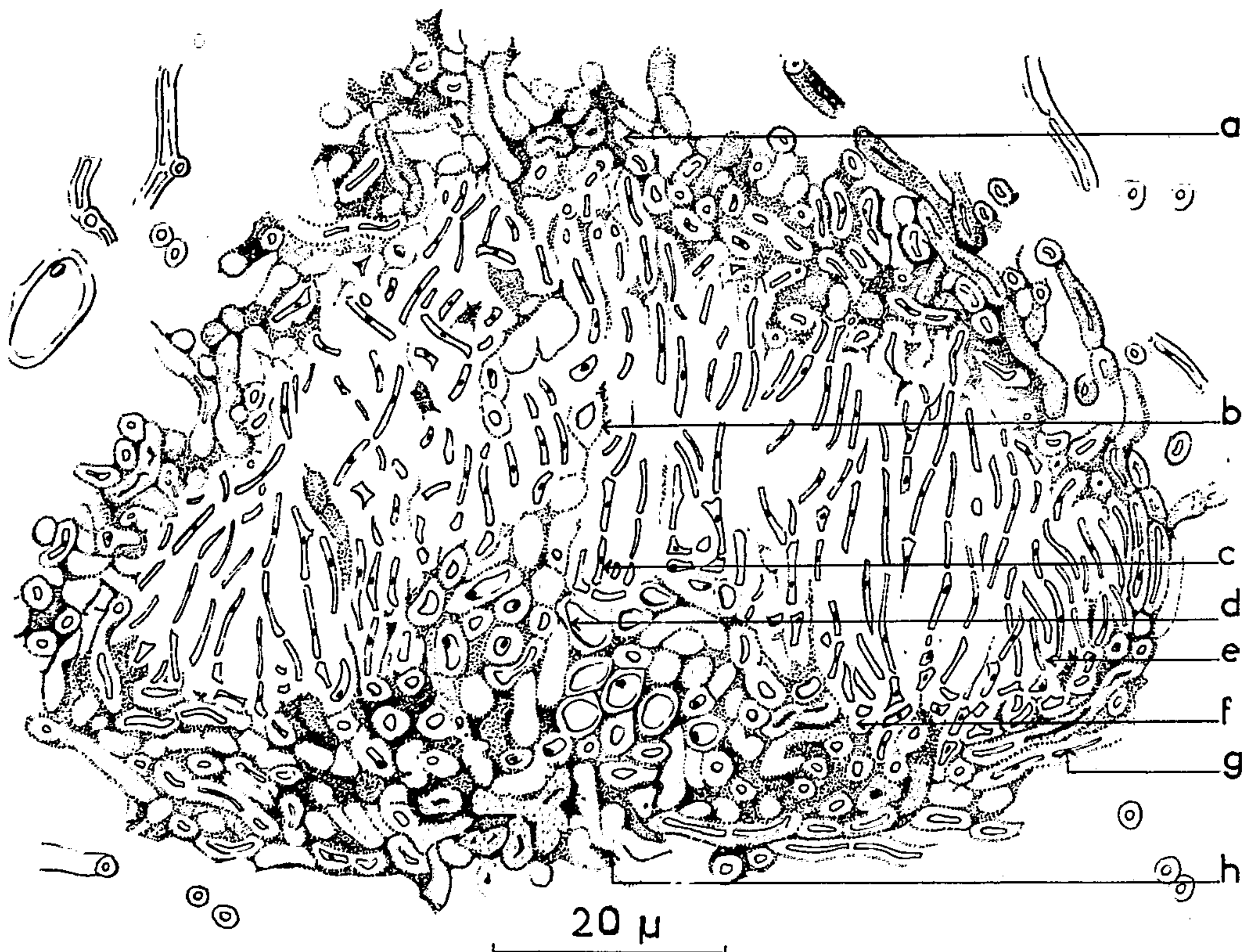
4° entre le tectum et le nodule, et engendré par la face supérieure de celui-ci, un système de *paraphyses primaires*, qui se développent en ordre centripète, les premières sur les bords du nodule (*f*), les dernières sur son sommet (*c*), et dont l'allongement accompagne un soulèvement du tectum, qui s'écarte du nodule pour leur faire place;

5° prolongeant latéralement le plancher ou la marge du nodule, et rejoignant les bords du tectum, un mince *parathécium* (*g*), formé d'hyphes allongées et brunies. Il semble se développer à partir des bords du plancher ou du nodule (peut-être des deux);

6° enfin, issues de la face interne du parathécium, et développées entre celui-ci et le tectum, qui s'écartent, des *paraphyses secondaires* (*e*) qui, contrairement aux paraphyses primaires, apparaissent en ordre centrifuge.

Aux stades ultérieurs, le parathécium, d'abord en forme de coupe, s'étend et s'aplatit, sa marge demeurant seule recourbée vers le haut. De nombreuses paraphyses secondaires se développent; leurs bases, chargées de granulations brunes, forment un *sous-hyménium* coloré, plus épais au centre, où il englobe et masque le nodule initial. A partir du sommet, le tectum se disloque en plaquettes, entre lesquelles sont libérés les sommets des paraphyses. Les parties distales de celles-ci, en se pigmentant et s'anastomosant, forment un *épithécium* très développé, sur lequel leurs extrémités composent une couche pruineuse. Au début, on peut

trouver dans l'épithécium les restes du tectum, mais finalement celui-ci est totalement éliminé. Les *filaments ascogènes* apparaissent d'abord sur la surface du nodule, puis ils s'étendent latéralement entre les bases des paraphyses. Ils donnent naissance, dans l'apothécie adulte, à des *asques* pourvus d'un *anneau amyloïde*, que l'iode colore en rouge. Enfin, le parathécium émet vers l'extérieur des *hyphes amphithéciales*, mais dont l'importance est très réduite, de sorte que la bordure de l'apothécie est presque uniquement thalline.



Roccella Montagnei Bel. — Jeune ébauche d'apothécie (*voir* le texte; *b*, zone d'étirement et de rupture entre le tectum et le nodule central; échantillon récolté à Madagascar par M. le Professeur H. des Abbayes).

Si l'on compare ce développement à celui des apothécies du *Pertusaria pertusa* Tuck., que nous avons précédemment décrit ([1]), on constate que chez le *Roccella Montagnei*, comme chez le *Pertusaria*, la première ébauche des apothécies est une masse stromatique, bientôt pourvue d'un tectum et d'un plancher. Mais :

1° dans cette masse se développent plusieurs apothécies chez le *Pertusaria*, une seule chez le *Roccella*;

2° entre le tectum et le plancher, se différencie chez le *Pertusaria*, autour des ascogones, un *réseau paraphysogène*. Chez le *Roccella*, ce réseau est remplacé par le *nodule central* du stroma, qui peut en être l'homologue et qui semble, lui aussi, inclure les éléments ascogoniaux;

3° chez le *Pertusaria*, la partie essentielle de chaque apothécie se compose d'un très important système de *paraphyses primaires*, directement engendré par le réseau paraphysogène, et enveloppé sur ses flancs par un *parathécium* composé d'hyphes paraphysoïdes coalescentes; de la face interne du parathécium se détachent des *paraphyses secondaires* assez peu nombreuses, et de sa face externe les filaments d'un *amphithécium* au contraire très développé. Chez le *Roccella*, le système de paraphyses primaires, produit par le nodule central, est bien moins important; les filaments du parathécium ne sont pas paraphysoïdes; ce parathécium, très développé, compose non seulement les flancs de l'apothécie, mais aussi la majeure partie de sa base; il donne naissance, sur sa face interne, à des paraphyses secondaires bien plus importantes que les paraphyses primaires; par contre, sa face externe n'engendre qu'un amphithécium rudimentaire.

Dans les deux cas, à maturité, les éléments de la masse stromatique primordiale disparaissent ou deviennent indistincts.

On remarquera qu'aucune de ces différences n'est fondamentale : l'apothécie du *Roccella Montagnei* se rattache au même type que celle du *Pertusaria pertusa*, dont elle ne diffère que par des variantes. Ce type, caractérisé par des paraphyses primaires ascendantes, auxquelles s'ajoutent des paraphyses secondaires, elles aussi ascendantes, est un *type ascohyménial*, ce qui est en accord avec la présence d'un anneau au sommet des asques. Pour le *Roccella Montagnei* Bel., l'hypothèse de R. Santesson (²), qui fait des Roccellacées des Lichens ascoloculaires, n'est donc pas confirmée.

(¹) M.-A. Letrouit-Galinou, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3701 et *Rev. Bryol. et Lichénol.*, 29, 1960, p. 279-306.

(²) R. Santesson, *Svensk Botanisk Tidskrift*, 43, 1949, p. 547-567.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Variations saisonnières du chondriome dans le cambium d'*Acer pseudoplatanus (*Acéracées*). Note (*) de Mlle **Anne-Marie Catesson**, présentée par M. Lucien Plantefol.

La structure cytologique des cellules cambiales prélevées sur des rameaux d'*Acer pseudoplatanus* subit des modifications saisonnières, qui se montrent liées essentiellement aux variations de la teneur en eau des cellules, mais qui paraissent aussi influencées par le rythme de la prolifération cellulaire.

Les branches d'arbres subissent, au cours d'une année, de sensibles variations de la teneur en eau de leurs tissus. Buvat a montré, chez le Robinier, que ces changements provoquaient, dans le cambium ([2]) comme dans le parenchyme libérien ([3]), des modifications morphologiques du chondriome. Ce dernier est formé d'éléments courts en automne et en hiver, saisons où les cellules sont appauvries en eau. Au printemps, l'hydratation des tissus, liée à la « montée » de la sève, conduit à des phénomènes d'étirement et d'association linéaire des chondriosomes. Nous avons retrouvé dans le cambium du Sycomore, *Acer pseudoplatanus*, des faits analogues, au cours de trois cycles annuels successifs.

Chez cette plante, la zone cambiale est réduite *en hiver* à deux assises cellulaires. Les membranes radiales sont épaisses et apparaissent en section avec une allure en chapelet caractéristique (*fig.* 1). Les vacuoles sont très nombreuses, de formes variables, évoquant celles décrites par Bailey ([1]) chez le Robinier. Les initiales fusiformes présentent un chondriome formé d'éléments courts, isolés ou associés par deux. De jeunes plastes peu différenciés se rencontrent en nombre variable suivant les cellules. Les initiales radiales ont également des chondriosomes courts, mais leurs plastes sont amylifères et bien caractérisés.

En *février-mars*, les cellules s'hydratent progressivement : les nombreuses petites vacuoles fusionnent en une vacuole unique. Les chondriosomes, dans les deux sortes d'initiales, s'allongent ou s'associent en chaînes (*fig.* 2). Une période d'intense activité prolifératrice débute alors. La zone cambiale s'élargit et peut compter jusqu'à huit ou dix assises de cellules très fragiles : les membranes radiales se sont amincies, le cytoplasme est très clair (*fig.* 3). Le chondriome se fragmente alors et ne comporte plus guère que des grains ou des bâtonnets. Les plastes se dédifférencient jusqu'à devenir indistincts des chondriosomes dans les initiales fusiformes, tandis qu'ils persistent, en partie au moins, dans les initiales des rayons. Le chondriome ressemble alors tout à fait à celui des cellules méristématiques primaires de l'apex.

De *mai à septembre*, l'activité cambiale diminue, mais la vacuole reste unique. Les caractères méristématiques du chondriome s'estompent et il se produit de nouvelles associations en chaîne. L'aspect des cellules cam-

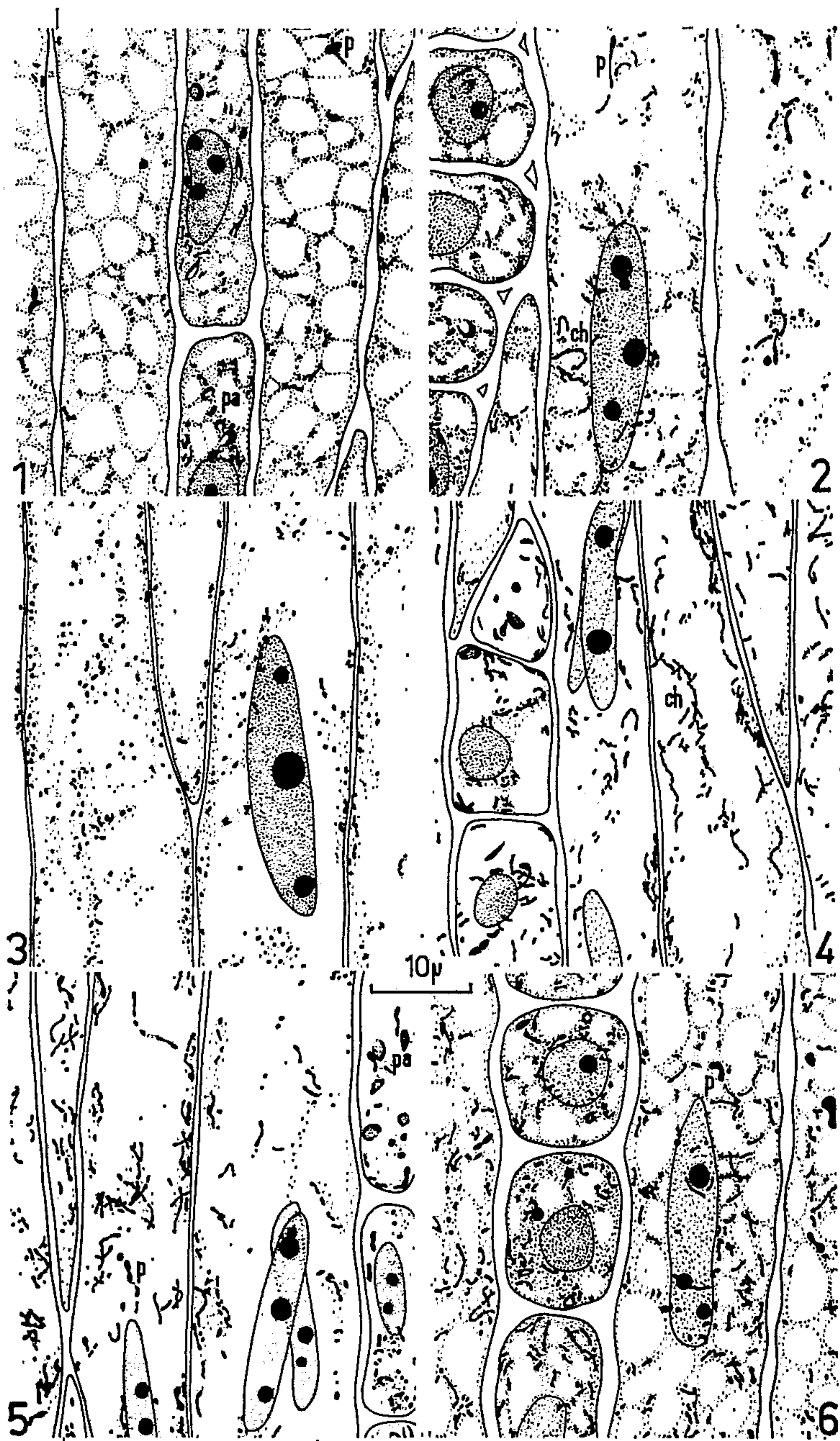


Fig. 1 à 6. — Zone cambiale d'*Acer pseudoplatanus*, vue en coupe tangentielle. Initiales fusiformes et initiales radiales. Coupes effectuées à congélation. Regaud-Hématoxyline (G × 3 000). *ch*, chondriosomes associés en chaînes; *p*, proplastes; *pa*, plastes amylifères.

Fig. 1. — 5 janvier 1960. Aspect hivernal : cytoplasme spumeux, chondrimes coutrosos. Au centre, initiales radiales assez hautes, provenant de la division d'une initiale fusiforme.

Fig. 2. — 23 mars 1959. Hydratation des cellules. Association en chaînes des chondriosomes.

Fig. 3.—29 mars 1960. Période d'intense activité prolifératrice. Chondriosomes ponctiformes.

Fig. 4. — 27 juin 1960. Ralentissement de la prolifération cellulaire. Les chaînes de chondriosomes se reforment.

Fig. 5. — 6 août 1959. Début de différenciation de proplastes dans les initiales fusiformes.

Fig. 6. — 11 octobre 1960. Commencement de la déshydratation cellulaire. Fragmentation de la vacuole unique et des chaînes de chondriosomes.

biales *à la fin de juin* est représenté sur la figure 4. *Pendant l'été*, quelques proplastes se différencient légèrement dans les initiales fusiformes (*fig.* 5). Ils sont, par contre, plus nombreux dans les dérivées immédiates, tant vers le xylème que vers le phloème.

En octobre, les cellules présentent transitoirement un aspect assez semblable à celui qu'elles ont à la fin de l'hiver (voir *fig.* 2). Mais la teneur en eau des tissus diminue et la vacuole se fractionne bientôt. Le cytoplasme devient plus dense et acquiert un aspect spumeux (*fig.* 6). Le chondriome se raccourcit, surtout dans les initiales fusiformes. Ces phénomènes s'accentuent encore *en novembre*, car la déshydratation des tissus se poursuit après la chute des feuilles, lors du retour à la structure hivernale.

L'étude des variations saisonnières du chondriome dans le cambium d'*Acer pseudoplatanus* montre qu'elles affectent à la fois les deux catégories d'initiales. Mais elles sont toujours plus accentuées dans les initiales fusiformes que dans les initiales radiales. Ces dernières, bien que leur cytoplasme soit plus chromophile, présentent des caractères cytologiques de cellules plus différenciées (plastes amylifères pratiquement constants au cours de l'année).

Comme chez le Robinier, le chondriome des cellules cambiales d'*Acer pseudoplatanus* est sensible aux variations d'hydratation des tissus, mais il paraît également affecté par le rythme de la prolifération cellulaire. Nous avons en effet observé, lors d'un printemps tardif, que le chondriome des cellules cambiales hydratées demeurait allongé jusqu'au départ de la prolifération.

(*) Séance du 17 avril 1961.

(1) *Z. Zellforsch. und Mikr. Anat.*, 10, 1930, p. 651-682.

(2) *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1908.

(3) *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 2127.

(*École Normale Supérieure, Laboratoire de Botanique.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur la réduction dissimilatrice des nitrates dans les sols hydromorphes.* Note de M. **Roger Schaefer**, présentée par M. Raoul Combes.

L'étude expérimentale de la nitrification et de la réduction de l'azote nitrique dans des sols hydromorphes argilocalcaires fait ressortir l'effet décisif du taux d'humidité sur ces activités, qui laisse cependant apparaître une influence des conditions hydriques antérieures. Les différences quantitatives entre les horizons d'un même profil sont en relation avec leur teneur en matière organique.

Dans une chaîne de sols hydromorphes argilo-calcaires des environs de Strasbourg, nous avons choisi les deux profils extrêmes pour une étude comparée expérimentale du métabolisme de l'azote minéral : un sol brun sur glei profond portant une pelouse méso-xérophile à *Bromus erectus* (Mesobrometum), et un sol à horizon humifère du type « anmoor » reposant sur un glei typique profond de 40 cm, portant une prairie à *Molinia cœrulea* (Molinietum, variante humide à *Carex hornschuchiana* et *Schœnus nigricans*).

Tableau I.

Humidité des profils aux prélèvements.

	Horizons.	Profondeur (cm).	Teneur en eau, de la terre sèche. Août.	novembre.
Sol du Mesobrometum.	A_{11} (*)......	0-10	34,6	46,2
	A_{12}........	20-30	28,2	29,4
	A_{13}.........	40-50	19,7	20
Sol du Molinietum.	A_{11}.........	0-15	114,5	126,4
	A_{12}.........	15-30	43,8	98,4
	A_{13}.........	30-40	37	86

(*) Le second nombre en indice représente un sous-horizon de l'horizon A_1, selon la méthode adoptée par le pédologue allemand E. Mückenhausen (1) pour les sols hydromorphes.

Les prélèvements ont été faits fin août après une période relativement sèche, et fin novembre après une période très humide. Le tableau I met en évidence les différences d'humidité des profils à ces deux époques.

Des échantillons de sol correspondant à 100 g de terre sèche ont été amenés aux 2/3 de l'humidité équivalente, puis mis en incubation à l'étuve à 28°. Après six semaines pour les premiers prélèvements, quatre semaines pour les seconds, l'azote minéral a été dosé et les échantillons ont été répartis en trois lots ajustés respectivement à la saturation en eau, à l'humidité équivalente et aux 2/3 de celle-ci. Afin de mettre en évidence de façon significative les différences d'activité nitrato-réductrice entre les échantillons, nous avons ajouté à ceux-ci, au moment de la remise en incubation, 50 mg d'azote sous forme de $(NO_3)_2Ca$, soit 500.10^{-6}. Nous avons constaté, par comparaison avec des témoins, que cette addition ne perturbait pas

la marche de la nitrification. Le pH de ces sols, fortement tamponnés, n'a pas été modifié et s'est maintenu à 7 au cours de l'expérience.

A intervalles de deux semaines, l'azote ammoniacal et nitrique a été extrait par une solution de $CaCl_2$ et dosé. Afin de distinguer entre la réduction des nitrates jusqu'au stade de l'azote moléculaire (réduction dissimilatrice) et la réduction en NH_3 réutilisé par les micro-organismes pour leurs synthèses protéiques (réduction assimilatrice), ou encore en NH_3 fixé par les argiles sous forme difficilement échangeable, nous avons dosé à chaque mesure l'azote total restant après l'extraction de l'azote minéral.

L'incubation après addition de NO_3 a été prolongée trois mois; au bout de ce temps, l'horizon supérieur du Molinietum avait épuisé presque tout l'azote minéral en conditions de saturation, alors que pour les échantillons prélevés en novembre les horizons supérieurs des deux profils saturés avaient déjà perdu presque tout leur azote minéral au bout de 50 jours. Le tableau II montre les gains nets ou les pertes d'azote minéral observés dans les différentes conditions d'expérience, respectivement après 3 mois et 50 jours.

TABLEAU II.

Pertes et gains nets d'azote minéral, par parties par million de terre sèche.

Époque du prélèvement.. Durée d'incubation.......	Août 1960. 3 mois.			Novembre 1960. 50 jours.		
Humidité du sol.........	2/3 hum. équiv.	hum. équiv.	satur.	2/3 hum. équiv.	hum. équiv.	satur.
Sol du Mesobrometum :						
Horizon A_{11}.........	104	124	—229	62	130	—496
» A_{12}.........	31	47	— 32	29	31	— 71
» A_{13}.........	6	17	— 12	32	28	— 25
Sol du Molinietum :						
Horizon A_{11}.........	415	379	—620	88	42	—556
» A_{12}.........	496	410	—113	70,5	65	—330
» A_{13}.........	272	260	—171	49	56	—242

Aux humidités maintenues à l'humidité équivalente et aux 2/3 de celle-ci, un gain net d'azote minéral se produit, plus important à l'humidité équivalente dans le profil du Mesobrometum, aux 2/3 dans celui du Molinietum. Le taux d'azote ammoniacal est resté faible dans tous ces cas. La comparaison entre les différents horizons de chaque profil montre une activité nitrificatrice beaucoup plus élevée dans l'horizon supérieur du Mesobrometum, alors qu'elle est assez également répartie dans les trois horizons humifères du Molinietum.

A saturation, la dénitrification dissimilatrice intervient dans tous les échantillons, avec un maximum dans les horizons supérieurs. Dans la première série de prélèvements, effectuée en période peu humide, la nitrato-

réduction intéressait la quasi-totalité (97,5 %) de l'azote nitrique initial de l'horizon supérieur du Molinietum au bout de 3 mois, contre 42 % seulement dans l'horizon supérieur du Mesobrometum. Dans la seconde série de prélèvements, effectuée en période très humide, elle était déjà totale après 50 jours dans les horizons supérieurs des deux profils. L'apparition de bulles gazeuses dans la masse de terre saturée et une prolifération intense de *Clostridium* traduisaient l'état d'anaérobiose; la possibilité de fixation concomitante d'azote moléculaire est à retenir, mais son importance quantitative pendant la durée de l'expérience est certainement très faible.

Alors que le taux d'azote ammoniacal est demeuré bas dans la première série de prélèvements mis en saturation, il atteignait respectivement 48 et 76.10^{-6} pour l'horizon supérieur du Mesobrometum et du Molinietum de la seconde série de prélèvements après 50 jours, pour diminuer ensuite. Cette accumulation temporaire d'azote ammoniacal traduit la rapidité du processus de réduction des nitrates et reflète un degré avancé d'anaérobiose.

Par la méthode des suspensions-dilutions préconisée par J. Pochon, et par l'ensemencement d'un milieu de Van Iterson en tubes de fermentation de Durham selon O. N. Allen, nous avons tenté d'évaluer la richesse en germes dénitrifiants des sols étudiés, au début et à la fin de l'incubation. Le milieu liquide, à rapport surface/volume faible, amène rapidement des conditions d'anaérobiose qui induisent la réduction dissimilatrice ([2]). Une forte activité a été constatée en août comme en novembre dans les trois horizons du Molinietum et dans l'horizon supérieur du Mesobrometum, alors que l'activité était réduite dans les horizons inférieurs du Mesobrometum. Celle-ci paraît liée directement à la richesse en matière organique et, par là, au taux de la population microbienne totale.

([1]) E. Mückenhausen, *Die wichtigsten Böden der Bundesrepublik Deutschland*, 2e éd., Francfort, 1959.

([2]) M. V. Fedorov et R. V. Sergeeva, *Mikrobiologija S. S. S. R.*, 26, n° 2, 1957, p. 137-147; A. Koch et H. Petit, *Zbl. Bakt.*, 2, n° 26, 1910, p. 335.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action de conditions d'anaérobiose sur la levée de dormance des bourgeons latents de la Vigne* (Vitis vinifera *L.*). Note de

M. **Roger Pouget**, présentée par M. Roger Gautheret.

Les conditions d'anaérobiose réalisées à la température de 30° par immersion dans l'eau ou par exposition dans une atmosphère d'azote, déterminent une levée de dormance des bourgeons de Vigne. L'hypothèse de la neutralisation, par privation d'oxygène, d'un complexe inhibiteur responsable de la dormance, est envisagée.

Parmi les nombreuses hypothèses émises sur les causes de la levée de dormance des bourgeons, il en est une, due à Weber (1916) (1), qui attribue un rôle important au blocage de la respiration par des agents tels que l'acide cyanhydrique gazeux ou le vide partiel. Cette théorie a été reprise par Boresch (1926) (1) qui attribue l'action du bain chaud à une asphyxie partielle conduisant à des produits d'oxydation incomplète tel que l'acétaldéhyde. Matsubara (1931) (1) a mis en doute cette hypothèse qui n'a pas reçu de confirmation depuis.

Après avoir montré qu'une immersion de durée variable dans l'eau à 30° est susceptible de lever la dormance des bourgeons de Vigne, nous avons entrepris une série d'expériences destinées à définir le rôle de l'anaérobiose dans ce phénomène.

Conditions expérimentales. — Périodiquement (une fois par mois), des bourgeons sont prélevés sur des plantes en champ et soumis à un traitement par la chaleur (30°) pendant des durées de 16, 24, 48, 72, 96 et 120 h. Pour chacune de ces durées, trois modes d'application sont mis en œuvre : un lot est immergé dans l'eau, un lot est enfermé dans un récipient renfermant une atmosphère d'azote pur, et le troisième est disposé dans une enveloppe en polyéthylène destinée à éviter la dessiccation.

A la fin du traitement les lots sont plantés à la température de 20° et le débourrement est noté pour chaque bourgeon selon les méthodes déjà exposées (2), (3). Les DD 50 (durée de débourrement de 50 % des bourgeons d'un lot) sont calculées et comparées à celles des lots-témoins n'ayant subi aucun traitement. Les écarts algébriques calculés en jours (DD 50 témoin-DD 50 traitement) traduisent l'action du traitement sur la levée de dormance.

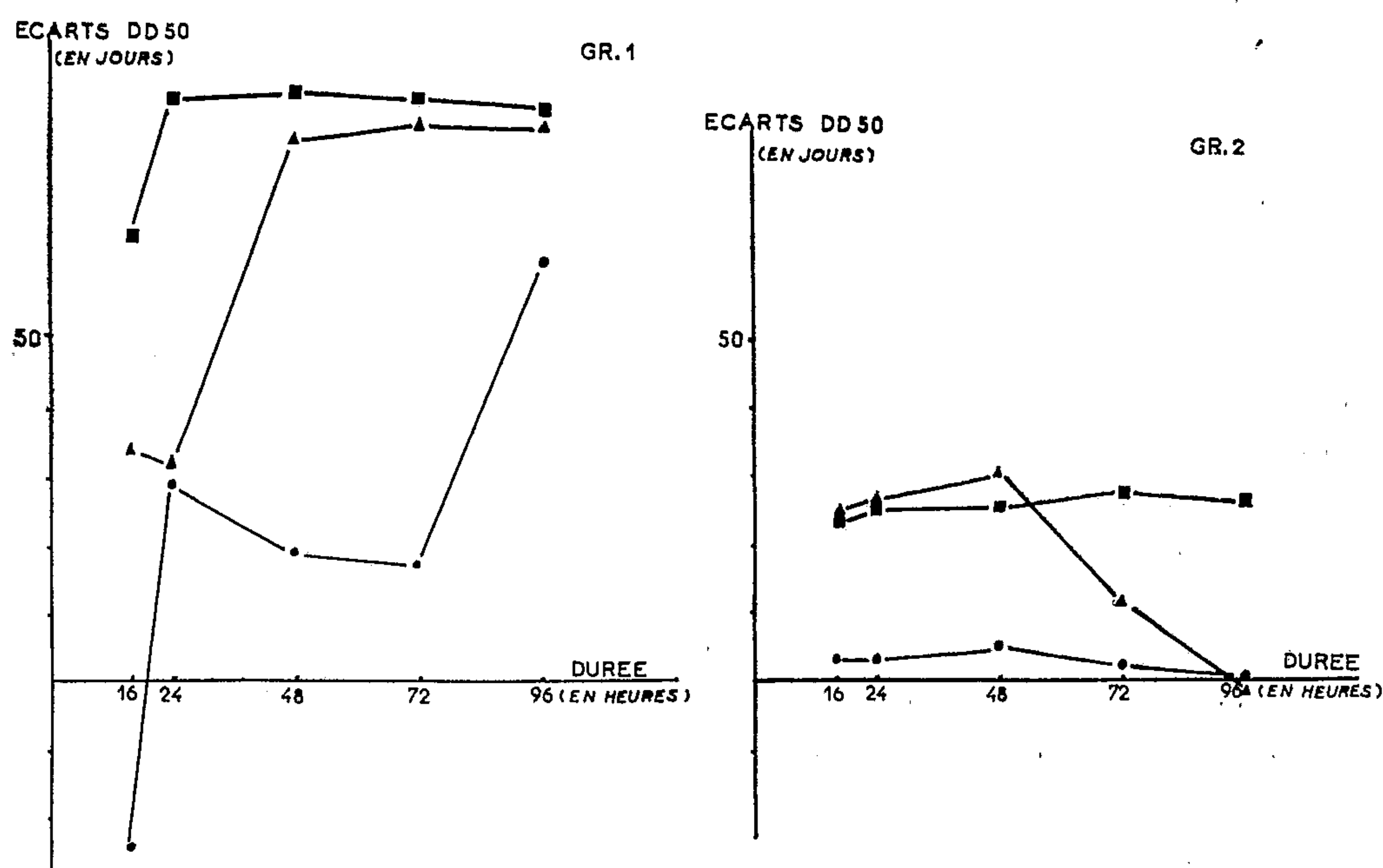
Résultats et interprétation. — Les graphiques 1 et 2 représentent, pour chaque date de prélèvement, les variations des écarts des DD 50 en fonction de la durée et du mode de traitement.

L'examen du graphique 1 permet de faire les remarques suivantes : L'immersion dans l'eau à 30°, quelle que soit la durée du traitement, produit une levée de dormance très nette sur des bourgeons prélevés pendant la phase de dormance (3). L'écart par rapport au témoin est de l'ordre de 80 jours.

Le séjour dans l'atmosphère d'azote produit un effet du même ordre que l'immersion dans l'eau, à l'exception toutefois des durées de 16 et 24 h qui sont moins efficaces.

L'exposition dans l'enveloppe plastique détermine une levée de dormance très faible, plus importante toutefois pour la durée de 96 h. Dans tous les cas la disparition de la dormance est incomplète, ce qui se traduit par un débourrement échelonné.

Le graphique 2, établi pour un prélèvement portant sur des bourgeons dont la dormance est beaucoup moins intense (phase de post-dormance) ([3]),



Graphique 1. — Variation des écarts (témoin-traitement) des durées de débourrement à 50 % (DD 50) en fonction de la durée du traitement. (Prélèvement du 3 octobre 1960.)

□ traitement dans l'eau;
△ traitement dans l'azote;
● traitement sous plastique.

Graphique 2. — Même légende que le graphique 1. (Prélèvement du 2 novembre 1960.)

montre que les écarts entre les modes de traitement s'atténuent rapidement. Il importe de noter que le séjour dans l'azote exerce une action inhibitrice sur le débourrement, d'autant plus intense qu'il est plus long et que la dormance est plus atténuée.

Ces phénomènes de levée de dormance peuvent s'interpréter comme il suit : L'immersion dans l'eau à 30°, outre le faible effet d'hydratation des tissus qu'elle entraîne, conduit à des conditions d'anaérobiose analogues à celles réalisées par l'atmosphère d'azote. Les échanges respiratoires des bourgeons se trouvent donc inhibés dans de telles conditions. Par contre,

dans le cas du traitement sous enveloppe plastique, les bourgeons sont placés dans une enceinte qui permet la réalisation de conditions d'aérobiose. Ce type de traitement n'a qu'une efficacité très réduite sur la suppression de la dormance qui n'est jamais totalement réalisée. Encore faut-il attribuer cette action, pour les traitements de longue durée (96 h), aux conditions d'anaérobiose partielle réalisées dans l'enceinte plastique par suite de la lenteur des échanges gazeux avec le milieu extérieur. Par contre, toutes choses égales d'ailleurs, les traitements par l'eau et par l'azote agissent efficacement et de manière sensiblement identique sur la levée de dormance. Il est donc permis de conclure que ce sont les conditions d'anaérobiose à la température de 30° qui sont à l'origine de la disparition de l'état de dormance.

Il reste à déterminer par quel mécanisme le blocage de la respiration par suppression d'oxygène conduit à la réalisation, à l'intérieur du bourgeon, de conditions physiologiques favorables à la croissance. On peut supposer, par exemple, que la disparition du complexe inhibiteur responsable de l'état de dormance, résulte de l'action d'une substance accumulée à la suite de réactions anaérobies. Cette hypothèse peut être envisagée à la lumière des données acquises par Marinos et Hemberg (4) sur le rôle du complexe inhibiteur β dans les phénomènes respiratoires et notamment les réactions de phosphorylation et d'oxydation respiratoire. Des recherches vont être entreprises en vue de préciser, d'une part, le rôle des échanges respiratoires dans la levée de dormance par des agents tels que le froid, la chaleur, la dessiccation et, d'autre part, le mécanisme physiologique de l'action de l'anaérobiose sur la suppression de la dormance.

(1) Cité par J. Doorenbos, *Med. Landbouwhogeschool*, Wageningen, 53, 1953, p. 1-2.
(2) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3664.
(3) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1412.
(4) N. G. Marinos et T. Hemberg, *Physiol. Plant*, 13, 1960, p. 571.

(*Station de Recherches de Viticulture, Centre de Recherches agronomiques du Sud-Ouest, I. N. R. A., Pont-de-la-Maye, Gironde.*)

AGRONOMIE. — *Influence de l'ampleur et de la disponibilité des réserves minérales des sols sur la vitesse d'utilisation de ces réserves par les plantes.* Note (*) de M. **Robert Blanchet**, Mmes **Colette Chaumont** et **Simone Périgaud**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Les réserves minérales sont mal utilisées en sol pauvre car l'alimentation défectueuse, en réduisant le développement des plantes, ne permet pas l'exploration suffisante du milieu. Un enrichissement moyen favorise l'utilisation rapide de ces réserves; dans le cas du phosphore, l'intensité du pouvoir adsorbant du sol intervient également.

Deux aspects agronomiques différents peuvent être distingués dans l'étude de l'alimentation minérale des plantes à partir des réserves du sol : d'une part l'examen des facteurs permettant de satisfaire au mieux les besoins des plantes, c'est-à-dire la détermination des conditions nécessaires à une bonne alimentation; d'autre part, la recherche de l'utilisation la meilleure et la plus rapide possible des réserves constituées dans le sol, afin que le « capital engrais » investi possède le maximum de productivité. C'est ce deuxième aspect que nous voudrions aborder ici, en rapportant les résultats de quelques essais montrant les relations qui existent entre le niveau des réserves et la rapidité de leur utilisation par la plante.

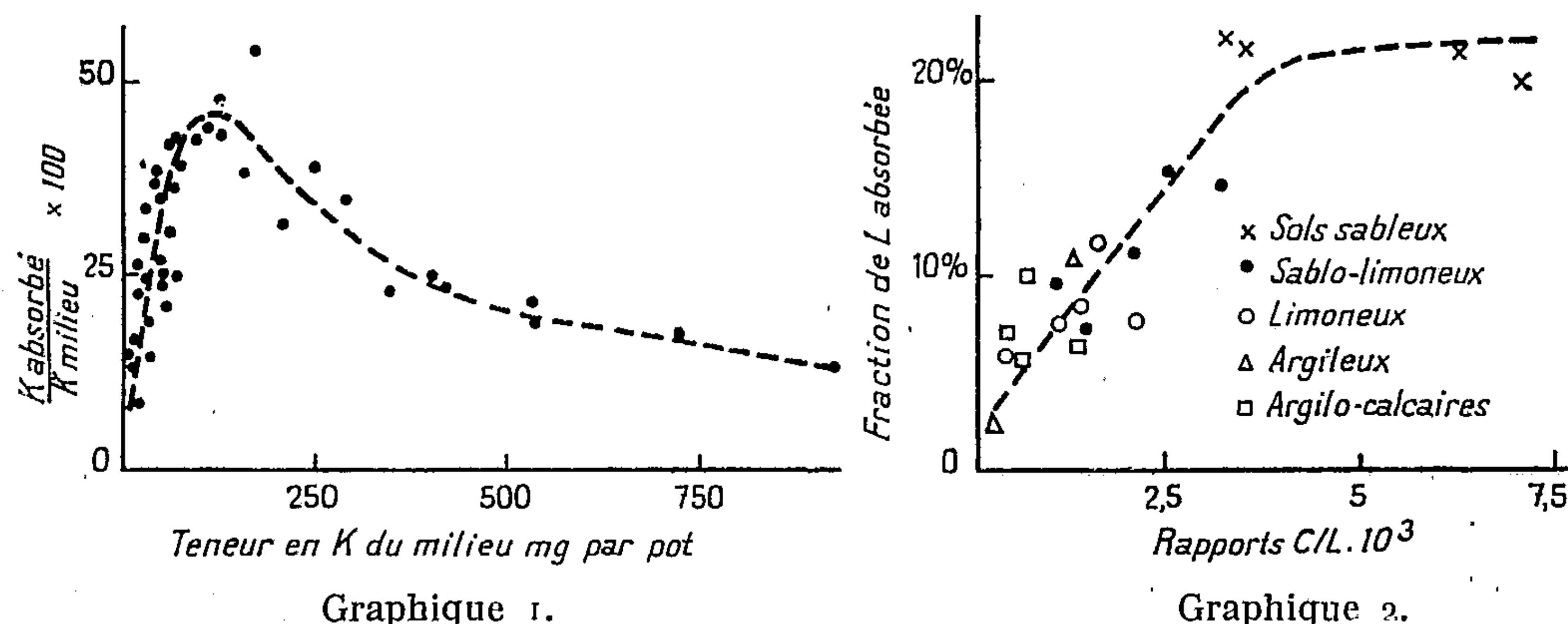
Ces études ont été effectuées à l'aide de cultures de ray-grass soumises à des coupes successives, en petits vases de végétation, selon la méthode Chaminade ([1]). Nous envisagerons successivement l'alimentation potassique et l'alimentation phosphorique.

1. *Alimentation potassique.* — Nous avons exposé, dans une Note précédente ([2]), les techniques expérimentales utilisées dans la préparation de sols synthétiques dotés de pouvoirs adsorbants et de réserves potassiques très variables. Les teneurs en potassium échangeable de ces sols variaient de 14,8 à 101,8 mg par kilogramme de sol.

Dans l'ensemble des milieux, la vitesse de l'absorption des réserves potassiques par les plantes a été largement fonction de l'ampleur de ces réserves. Ainsi, le graphique 1 représente, en fonction des quantités de potassium présentes dans le milieu, les rapports (K absorbé/K échangeable), c'est-à-dire la fraction des réserves qui a été absorbée par les végétaux en un temps donné (entre les première et deuxième coupes de ray-grass). Dans les sols pauvres, l'utilisation des réserves par les plantes a été très faible; l'une des principales causes de cette mauvaise utilisation est le développement très réduit des racines, qui n'ont pas exploré complètement le sol. Le rythme d'utilisation des réserves atteint un maximum dans les milieux de richesse moyenne, où les réserves sont suffisantes pour assurer une bonne implantation des cultures, et représentent 100 à 200 mg de potassium échangeable par kilogramme de sol. Dans les milieux les plus

riches, enfin, la vitesse d'utilisation des réserves diminue, bien que l'alimentation des plantes soit excellente, car celles-ci sont gorgées de potassium.

2. *Alimentation phosphorique.* — Dans ces essais, des échantillons de 300 g de sols très divers (sableux, limoneux, argileux, calcaires) ont été mélangés à 1 kg de quartz broyé, et les cultures habituelles de ray-grass ont été effectuées. Les teneurs L des sols en ions PO_4 adsorbés, participant à l'alimentation des plantes, ont été déterminées, ainsi que les concentrations en phosphore des solutions de ces sols. Le rapport de ces concentra-



Graphique 1. Graphique 2.

Graphique 1. — Fraction des réserves potassiques absorbée, en fonction de leur niveau.

Graphique 2. — Fraction des réserves phosphoriques absorbée, en fonction de leur niveau exprimé par le rapport C/L, dans divers types de sols.

tions C aux valeurs L donne une bonne indication de l'ampleur du pouvoir adsorbant et du degré de saturation en ions phosphoriques du complexe adsorbant des terres ([3]).

Le graphique 2 représente, en fonction des rapports C/L, les fractions des réserves phosphoriques isotopiquement diluables absorbées par les plantes pendant l'ensemble de la végétation dans les divers types de sols. Cette fraction absorbée varie d'une part selon le pouvoir adsorbant des terres : très faible dans les sols argileux et argilo-calcaires de fort pouvoir adsorbant, elle s'élève dans les sols plus légers et atteint un maximum dans les terres sableuses. D'autre part, l'enrichissement en phosphore des sols pauvres, qui se traduit par une augmentation du rapport C/L, améliore l'utilisation des réserves. Cette utilisation dépend donc à la fois du degré de saturation en ions PO_4 et de l'intensité du pouvoir adsorbant.

Si l'on considère un même sol diversement enrichi, l'existence d'un niveau optimal des réserves, permettant leur utilisation la plus rapide, apparaît également. Le tableau suivant indique les résultats obtenus au cours d'une expérience semblable sur des échantillons provenant des

diverses parcelles d'un champ d'essais de fumures phosphatées [P_0, sans engrais phosphatés depuis dix ans; P_1, P_2, P_3, fumures phosphatées croissantes ([4])] :

Traitement.	Réserves L (mg P/kg).	Concentration C (mg P/l).	$\frac{C}{L} \times 1000$.	P absorbé (mg/kg sol)	Fraction de L absorbée (%).
P_0	142	0,12	0,85	23,8	16,8
P_1	172	0,28	1,63	40,1	23,5
P_2	233	0,45	1,94	49,9	21,5
P_3	271	0,67	2,48	47,5	17,7

L'alimentation des plantes a été la meilleure en P_2, mais l'optimum d'utilisation des réserves apparaît en P_1. Signalons qu'en plein champ les traitements P_2 et P_3 ne fournissent que peu ou pas d'excédent de rendements par rapport à P_1, qui représente le niveau assurant à la fois une bonne alimentation et l'optimum d'utilisation.

Conclusion. — L'existence d'un niveau optimum des réserves minérales des sols, permettant leur utilisation la plus rapide possible par les plantes tout en assurant une bonne alimentation, apparaît pour le phosphore comme pour le potassium. Les phénomènes sont toutefois plus complexes dans le cas du phosphore, car ils sont étroitement liés au pouvoir adsorbant du sol. En sol pauvre, on observe une sorte de « cercle vicieux » : les plantes se développent trop peu et les réserves sont trop peu disponibles pour que les végétaux puissent les utiliser suffisamment. Inversement, un enrichissement poussé immobilise inutilement dans le sol un capital qui est mal utilisé. L'utilisation est la meilleure lorsque l'ampleur des réserves permet un bon développement des systèmes radiculaires et, en outre, dans le cas du phosphore, une activité suffisante des ions PO_4 dans le système sol-solution du sol.

(*) Séance du 10 avril 1961.

([1]) R. Chaminade, *Ann. Agron.*, 2, 1960, p. 121-134.

([2]) R. Blanchet, C. Chaumont, J. C. Nadeau et R. Studer, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 588.

([3]) R. Blanchet, *Ann. Agron.*, 1959, 1, p. 5-52; 2, p. 125-153; 3, p. 267-307.

([4]) S. Trocme et J. Delas, *C. R. Acad. Agr.*, 46, 1960, p. 81-89.

(*I. N. R. A., Station Agronomique de Châteauroux, Indre.*)

PHYSIOLOGIE. — *Effet hypothermisant sur le Rat d'un extrait des réserves lipidiques de Protoptère (Poisson Dipneuste).* Note (*) de MM. **René Godet** et **François Pieri**, présentée par M. Robert Courrier.

La graisse brune a fait l'objet de nombreux travaux chez les Mammifères et les hibernants en particulier. Elle a été assimilée à une glande à sécrétion interne ([1]). Des différences fondamentales au point de vue métabolique existent entre la graisse brune et la graisse normale ([2]), ([3]), ([4]).

Un extrait de glande hibernale de Hérisson s'est révélé doué de propriétés hypométabolisantes et hypothermisantes ([5]), ([6]).

Ces travaux nous ont amenés à émettre une hypothèse, suivant laquelle il pourrait exister une analogie entre le sommeil hibernal, chez l'hibernant et la vie du Protoptère en phase sèche.

En effet, les réserves lipidiques du Protoptère, qui se trouvent être localisées dans la région caudale, présentent les caractères de la graisse brune et possèdent à ce niveau une vascularisation importante.

L'étude des lipides chez ce Poisson nous a conduits à isoler une substance active, douée de propriétés hypométabolisantes et hypothermisantes énergiques.

Partie expérimentale. — Nous avons préparé un extrait, à partir du Protoptère (Dipneuste, étudié par l'un d'entre nous) au début du cycle en phase sèche.

La technique utilisée, est celle décrite par Zirm ([6]) et reprise par Haberey, Bidet, Spach et Kayser ([7]).

Préparation de l'extrait. — On effectue une extraction par agitation continue à 4° C en milieu éthanol-acide chlorhydrique.

Après centrifugation et neutralisation à pH = 5,7 par Nao, on distille sous vide (10 mm Hg, 20° C).

La fraction albuminique est éliminée par des centrifugations successives et un séjour à basse température. L'extrait ainsi obtenu est injecté, par voie intrapéritonéale, à des rats blancs, adultes et du sexe mâle, maintenus pendant 15 jours dans la salle d'expériences dans les mêmes conditions.

Première série d'expériences. — Sur un lot de huit rats, dont nous avons enregistré les températures centrales, par voie rectale, deux jours avant l'expérience, deux fois par jour matin et soir, six ont reçu une injection (I. P.) de 1,5 ml d'extrait L α_1.

Deux témoins ont subi la même agression, en recevant 1,5 ml sol-physiologique 9 °/₀₀ (I.P.). Courbe 1 : On observe une hypothermie de 2-5°), avec une récupération parfaite de la température centrale et de l'activité, 2-3 h après l'expérience.

Deuxième série d'expériences. — Les mêmes essais ont été repris avec 2,5 ml d'extrait Lα_1 (dose sub-léthale). Courbe 2 : Nous avons ici

une hypothermie plus profonde (6-8°), accompagnée de crises du type tétaniformes, fibrillations des extrémités et paralysie flasque des membres postérieurs.

Taux de mortalité : 75 % après 24 h.

Toutefois les autres survivent indéfiniment.

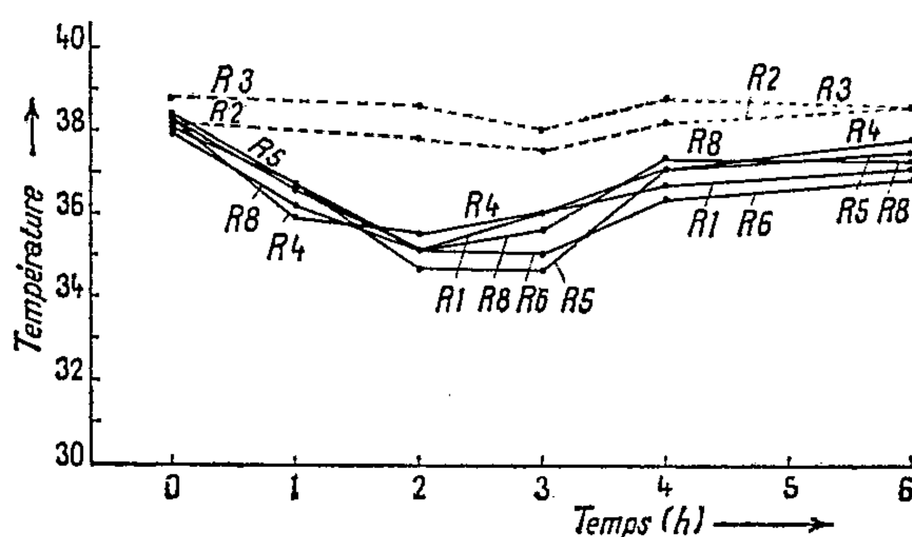


Fig. 1.

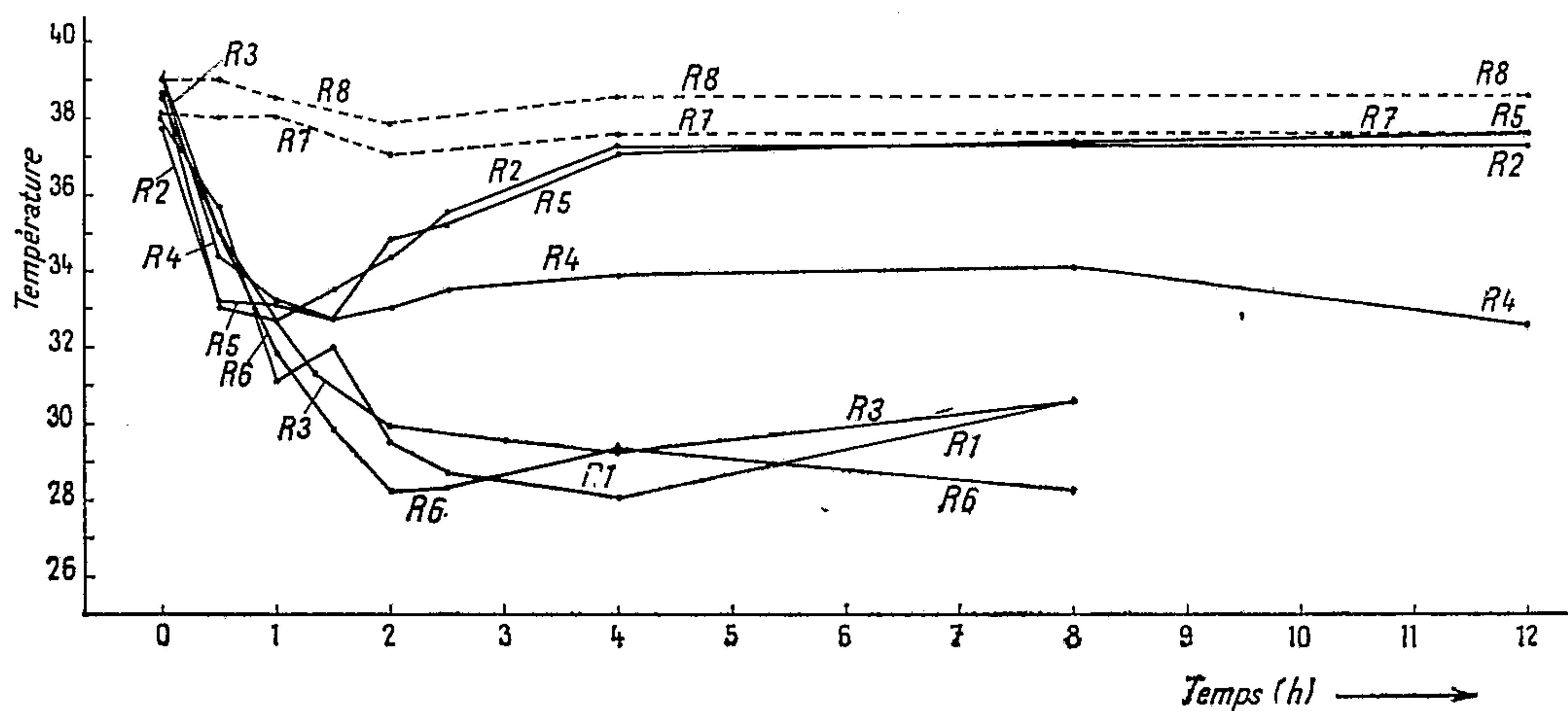


Fig. 2.

Conclusions. — 1° Il ressort de ces expériences, que les quantités croissantes d'extrait injecté, ont une action plus marquée sur la durée de l'hypothermie, que sur sa profondeur.

Pour les doses moyennes : 1,5 ml d'extrait $L\alpha_1$, après une chute de la température centrale de (2 à 5°), on observe une remontée au niveau initial, 2-3 h après l'expérience.

Le taux de mortalité étant nul.

Pour les doses sub-léthales. — 2,5 ml d'extrait $L\alpha_1$, l'hypothermie est considérable (6-8°). La réponse est variable selon les individus : ceux qui présentent une hypothermie accusée, sont dans un état léthargique voisin de l'anesthésie.

Le taux de mortalité est de 75 % après 24 h.

2° La substance active est hydrosoluble et fluorescente en lumière ultraviolette.

3° Il semble qu'il existe une certaine analogie entre cette substance isolée à partir du Protoptère et celle isolée par Wendt et Zirm chez le Hérisson, ce qui permet de souligner l'interspécificité remarquable de cette substance et le fait qu'elle est élaborée dans deux classes très éloignées de Vertébrés.

4° Chez le Hérisson (Mammifère) et le Protoptère (Poisson Dipneuste), la régularisation du sommeil hibernal pour l'un, et la vie en phase sèche pour l'autre, semblent nécessiter le concours d'une substance analogue.

Résumé. — Nous avons isolé, à partir des réserves lipidiques du Protoptère (Poisson Dipneuste) en début de phase sèche une substance active hypothermisante.

A certaines doses, l'animal récupère ses facultés après une hypothermie passagère.

A doses plus élevées (sub-léthales) l'animal présente une hypothermie prolongée et finit par succomber.

Cette substance possède au point de vue physicochimique et physiologique une analogie, avec celle isolée chez un Mammifère hibernant (le Hérisson).

(*) Séance du 27 mars 1961.

(1) F. Hansemann et C. F. Wendt, *Z. Physiol. Chem.*, 279, 1943, p. 153.
(2) E. W. Carlier et Evans, *J. Anat.*, 38, 1903, p. 15.
(3) R. Shattock, *Proc. Roy. Soc. Med.*, 2, 1909, p. 207.
(4) W. Fleischmann, *Pllügers Arch. Ges. physiol. Menschen Tiere*, 222, 1929, p. 541.
(5) C. F. Wendt, *Z. Physiol. chem.*, 249, 1937, p. 4 et 279, 1943, p. 153.
(6) K. Zirm, *Z. Naturch.*, 11 *b*, 1956, p. 530 et 535.
(7) P. Haberey, R. Bidet, C. Spach et Ch. Kayser, *C. R. Soc. Biol.*, 154, 1960, p. 180.
(8) K. Zirm, *Z. Naturf.*, 12 *b*, 1957, p. 589.

(Chaire de Biologie animale de la Faculté des Sciences et Laboratoire Central de Biochimie de l'Hôpital Aristide Le Dantec, Dakar.)

PHYSIOLOGIE. — *Le rôle des zones volo-sensibles carotidiennes dans la sécrétion de l'hormone antidiurétique.* Note de MM. **Robert Lemaire**, **André Mazer** et Mme **Jeanne Allegrini**, présentée par M. Léon Binet.

Il a été établi que la sécrétion, par un complexe hypothalamohypophysaire, de l'hormone antidiurétique dépend des variations de la volémie tout autant que des modifications de la tonicité plasmatique. Si une augmentation de la volémie diminue la sécrétion hormonale et provoque une polyurie, une perte sanguine s'accompagne d'une augmentation de la sécrétion hormonale et détermine une oligurie. Des structures nerveuses situées dans les parois vasculaires seraient sensibles à ces variations du volume sanguin et, de ces récepteurs, des stimulus sont transmis par voie nerveuse aux centres sécréteurs diencéphaliques. On sait que la polyurie consécutive à l'hypervolémie est provoquée par la mise en jeu de volocepteurs situés au niveau de l'oreillette gauche, d'où les influx atteignent les centres en empruntant la voie des nerfs pneumogastriques. Par contre, le mécanisme de l'oligurie consécutive à l'hypovolémie est encore mal connu.

Dans un travail précédent (1959) (1), nous avions constaté que les hypovolémies ne déterminaient plus l'oligurie chez le Chien si l'on a préalablement sectionné les nerfs de Cyon. Les recherches récentes de H. J. Green (2) permettent d'interpréter ce résultat. En effet, cet auteur a montré qu'il existe chez le Chat au niveau des carotides primitives quatre zones vaso-sensibles situées entre l'origine de l'artère et la bifurcation carotidienne. De ces zones, partent des filets nerveux qui rejoignent le nerf de Cyon dans la région cervicale. Nous nous sommes demandé si ces zones n'étaient pas susceptibles de jouer un rôle dans le contrôle de la sécrétion de l'hormone antidiurétique.

Chez des Chiens chloralosés, nous avons provoqué une hypovolémie au niveau de ces zones vaso-sensibles, en pratiquant l'occlusion basse des carotides. Préalablement, afin d'éviter des réactions tensionnelles d'un mécanisme connu, les nerfs de Hering avaient été sectionnés. Les pinces sont placées le plus près possible de la division des artères carotide primitive-sous-clavière. Cette technique opératoire malgré sa simplicité est délicate : les pinces doivent être posées derrière la clavicule sans provoquer de pneumothorax et en évitant une dissection abusive de l'artère. Cette manœuvre provoque une oligurie qui s'établit en 2 à 3 mn ainsi qu'une libération massive d'hormone antidiurétique dosée par méthode biologique dans les urines recueillies par cathétérisme des uretères (*cf.* tableau). Après section des filets nerveux partant de ces zones sensibles vasculaires, l'occlusion basse des carotides ne modifie plus ni la diurèse ni l'excrétion

hormonale. Chez l'animal à carotide pincée, une hémorragie ménagée ne provoque plus d'oligurie; par contre une injection intraveineuse de sérum isotonique peut encore déclencher une polyurie. Chez le Chien, des volocepteurs sensibles à la diminution de la masse sanguine sont donc situés

Variations de la diurèse et de l'excrétion urinaire de l'hormone antidiurétique à la suite de l'occlusion basse des carotides primitives chez le Chien chloralosé.

	Avant occlusion.		Après occlusion.	
N°.	Diurèse (ml/mn).	Hormone antidiurétique (mU/ml).	Diurèse (ml/mn).	Hormone antidiurétique (mU/ml).
557	0,4	1,35	0,04	> 10
564	1,9	< 0,25	0,6	= 10
566	1,4	< 0,25	0,4	1,8
571	0,3	< 0,25	0,015	0,30
573	0,20	3	0,08	> 10

au niveau des carotides primitives; de là, les stimulus sont conduits aux centres par les nerfs de Cyon.

En résumé, il apparaît que la sécrétion de l'hormone antidiurétique est sous la dépendance de deux sortes de stimulus voloceptifs : les uns partant de l'oreillette gauche, transmis par les nerfs pneumogastriques, dépriment la sécrétion et déterminent une polyurie; les autres, partant de la carotide primitive, transmis par les nerfs de Cyon, stimulent la sécrétion et provoquent une oligurie.

(1) R. Lemaire, M. Boura, M. Dupont, H. Deiss et J. Allegrini, *J. Physiol.*, 51, 1959, p. 787.

(2) J. H. Green, *J. Physiol.*, 123, 1954, p. 49 P.

BIOLOGIE. — *Influence maternelle, non génétique, modifiant la vitesse de développement chez le Phasme,* Carausius morosus. *Relation entre la vitesse de développement et l'évolution pigmentaire.* Note (*) de

Mme **Marie Raabe**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les conditions de vie parentale exercent une influence sur la vitesse de développement de la descendance. Il semble exister un lien entre la genèse des pigments verts et l'accélération de la croissance.

On a montré précédemment [1], chez le Phasme, *Carausius morosus*, que, selon leurs conditions de vie, les parents peuvent exercer sur leurs descendants une influence, non génétique, qui conditionne en partie l'adaptation chromatique de ceux-ci à leur habitat. Ce fait a été observé sur deux populations, élevées, y compris le développement embryonnaire, dans des conditions identiques (obscurité, 25°), et provenant l'une de parents noirs, l'autre de parents verts. Bien que les éclosions aient eu lieu en même temps, on a noté tout au long de l'expérience un certain décalage entre les deux populations, dont l'une, issue de parents verts, comportait toujours des animaux un peu plus âgés que l'autre. A la fin de l'expérience, ce phénomène était particulièrement net, le début de la ponte étant avancé d'environ 15 jours.

Cette expérience n'ayant pas été faite dans ce but, les données ne sont pas très précises; cependant les animaux ont été examinés plusieurs fois et leur répartition par stade a été notée. On peut donc calculer pour chacun de ces examens l'âge moyen des animaux, ce qui donne une indication sur la vitesse de croissance des deux populations. Le décalage, assez faible au début, atteint rapidement la valeur d'un demi-stade et s'y maintient jusqu'à la fin du développement.

D'autres expériences plus précises ont été faites pour essayer de confirmer l'existence de ce phénomène. Il s'agit toujours d'œufs pondus par des animaux respectivement verts et noirs, mais ici les larves sont élevées dans des conditions différentes : à 20° environ, éclairement normal et habitat constitué par des bocaux transparents, ensemble de conditions qui induit la formation rapide d'une livrée verte.

Le tableau ci-contre indique la durée du premier stade larvaire dans six populations séparées provenant, les unes d'œufs de parents verts, les autres d'œufs de parents noirs. Les nombres sont particulièrement nets puisqu'on obtient les valeurs moyennes de 26 jours pour les descendants de parents verts (27 en tenant compte de trois animaux dont le développement anormalement lent a été de 34, 35, 37 jours) et 33 jours pour les

descendants de parents noirs. Il y a donc au cours de ce premier stade larvaire dont la durée varie entre 23 et 40 jours un décalage de 7 jours dans la vitesse de développement des deux lots d'animaux.

Durée comparée du premier stade larvaire dans des populations issues respectivement de parents verts et de parents noirs. (Habitat fortement verdissant; répartition de la première mue larvaire au cours du temps dans trois séries parallèles de chaque provenance.)

Parents verts.

	23 j.	24 j.	25 j.	26 j.	27 j.	28 j.	29 j.	30 j.	31 j.	32 j.	33 j.	Durée moyenne (jours).
Série 1	1	3	3	2	4	1	1	1	0	0	0	26
» 2	0	3	6	4	3	4	1	0	1	1	0	26
» 3	1	1	2	5	3	4	4	0	0	0	0	27
TOTAL	2	7	11	11	10	9	6	1	1	1	0	26

Parents noirs.

	30 j.	31 j.	32 j.	33 j.	34 j.	35 j.	36 j.	37 j.	38 j.	39 j.	40 j.	Durée moyenne (jours).
Série 1	1	7	1	2	1	0	0	0	0	0	0	32
» 2	0	7	5	3	1	4	3	1	–	–	–	33
» 3	1	1	6	3	2	2	3	1	3	1	1	34
TOTAL	2	15	12	8	4	6	6	2	3	1	1	33

On note que, dans ces conditions de milieu qui induisent fortement le verdissement des animaux, qui sont tous adaptés ou presque à la fin du premier stade larvaire, celui-ci s'obtient nettement plus tôt chez les enfants de parents verts (à 18 jours, 95 % des animaux sont harmonisés alors que chez les descendants de noirs seulement 29 %). Déjà dans la première expérience relatée ici, où la population issue de parents verts montrait un développement plus rapide, on avait constaté l'existence d'une tendance beaucoup plus forte au verdissement.

On peut donc se demander s'il n'existerait pas un lien entre le facteur parental qui favorise le verdissement et celui qui est responsable de la croissance plus rapide des animaux. Chez les Acridiens, on a pu montrer que, selon les conditions de vie parentale, grégaire ou solitaire, on obtient des larves prédéterminées vers le grégarisme ou la vie solitaire, ce qui consiste à la fois en manifestations pigmentaires et morphologiques et en modifications de marche de la croissance. Ici, cependant, ce sont les animaux verts qui possèdent la croissance la plus lente.

J'ai essayé d'étudier, en excluant l'influence parentale, le lien entre facteur de croissance ou de mue et facteur de verdissement, au cours du début de la vie larvaire. Pour cela deux expériences ont été faites où l'on a suivi les vitesses respectives de développement chez des animaux provenant des mêmes parents mais soumis à des conditions ambiantes induisant la formation de livrées très différentes.

Dans le premier cas, j'ai comparé la durée des deux premiers stades larvaires, chez des animaux issus de parents verts, mais élevés, les uns en aquarium blanc, habitat favorisant fortement la genèse des pigments verts, les autres dans une cage marron foncé, habitat favorisant fortement la genèse des pigments noirs. Les moyennes sont respectivement de 38 et de 52 jours. Il y a un écart de 14 jours, ce qui est vraiment considérable.

Durée comparée des deux premiers stades larvaires en fonction de la coloration de l'habitat (descendance de parents verts).

											Durée moyenne (jours).
	36 j.	37 j.	38 j.	39 j.	40 j.						
Aquarium blanc.......	4	4	3	3	5	-	-	-	-	-	38
	47 j.	48 j.	49 j.	50 j.	51 j.	53 j.	55 j.	58 j.	60 j.	61 j.	
Cage marron..........	2	6	0	2	3	2	3	1	1	1	52

Dans une autre expérience j'ai comparé dans les mêmes conditions, dans un élevage en bocal transparent et dans une cage marron foncé, la durée du premier stade larvaire chez des animaux tous issus de parents noirs. Les valeurs moyennes sont de 33 et 38 jours, ce qui montre dans le cas des animaux gris un allongement de 5 jours par rapport aux animaux verts.

Il semble donc bien y avoir un lien entre le verdissement et l'accélération de la croissance ou tout au moins de la mue.

Rappelons pour finir qu'il est courant de remarquer que la couleur verte est, chez les Insectes, une couleur plutôt juvénile. Par ailleurs diverses expériences qui seront relatées prochainement montrent que les *corpora allata* ont, chez le Phasme, comme chez les Acridiens, un rôle important dans le maintien de la coloration verte. Si la coloration verte et l'accélération de la croissance ou de la mue dépendent d'un même conditionnement, il pourrait s'agir d'un fonctionnement différent des *corpora allata*. On pourrait même tenter l'hypothèse d'une action parentale de nature endocrine qui consisterait en une modification de l'activité des *corpora allata* par les conditions de milieu. Chez les Acridiens, le grégarisme s'accompagne d'une augmentation du métabolisme, qu'on sait, par ailleurs, provenir d'un fonctionnement plus intense des *corpora allata*.

(*) Séance du 17 avril 1961.

(1) M. Raabe, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2310.

(2) F. O. Albrecht, *Bull. Biol.*, 4, 1959, p. 414-461.

(*Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences de Paris.*)

BIOLOGIE. — *Étude de l'attaque enzymatique des glucides par un Coléoptère xylophage :* Ips typographus L. Note (*) de MM. **Jean Émile Courtois**, **Constantin Chararas** et Mme **Marie-Madeleine Debris**, présentée par M. Pierre P. Grassé.

Ips typographus L., spécifique de l'épicéa, est facile à élever sur des milieux à base d'aubier d'épicéa, de cellulose et de divers oses et oligosaccharides. Les Insectes sexuellement mûrs récoltés en juin-juillet renferment de nombreuses glucidases agissant sur des substrats de faible poids moléculaire : invertase, α- et β-galactosidases, glucosidases et mannosidases. L'action sur les polysaccharides est plus différenciée : présence d'amylase, hémicellulases, pectinases. Aucune activité cellulasique n'a été observée.

Ips typographus L. (Coléoptère *Scolytidæ*) est un Insecte xylophage qui attaque les Conifères et plus spécialement l'épicéa. Cet Insecte a provoqué des ravages accentués en Europe Centrale; dernièrement, dans la forêt morvandelle de Saint-Prix, il a détruit en six ans 18 000 épicéas représentant environ 40 000 m^3 de bois utile.

Dans les conditions naturelles de la forêt de Saint-Prix, le milieu écologique joue un rôle capital sur la nutrition et l'évolution de l'espèce. *Ips* est un hôte primaire dont le développement se trouve nettement ralenti sur les arbres en voie de dépérissement. La nutrition doit être prolongée pour compenser la diminution d'aliments assimilables.

Par contre, sur les troncs d'épicéas fraîchement abattus, les facteurs les plus favorables pour la nutrition sont : une pression osmotique corticale d'environ 7,5 atm, une teneur de 12 à 13,5 % en extrait sec du liquide cortical, une température de 22° et une hygrométrie corticale de 52 à 60 %.

Il est très facile d'élever l'insecte sur un milieu synthétique formé d'aubier d'épicéa pulvérisé et de cellulose utilisés comme supports et imprégnés d'une solution contenant divers oses et oligosaccharides : arabinose, xylose, glucose, fructose, saccharose, raffinose et stachyose.

Dans ces conditions, l'Insecte évolue tout à fait normalement si le taux d'humidité du milieu se situe entre 55 et 62 %. L'Insecte s'accommode éventuellement d'un degré hygrométrique de 14 %, mais en dessous de 7 % la mortalité atteint 86 % des individus en 12 jours.

Placé en présence de plusieurs milieux ne contenant qu'un seul glucide, l'Insecte se rend de préférence sur ceux contenant l'arabinose, le fructose ou le raffinose.

Nous avons recherché les glucidases présentes chez des Insectes sexuellement mûrs récoltés en juin-juillet dans la forêt de Saint-Prix. L'extrait aqueux des Insectes broyés est soumis à une dialyse; la fraction non dialysable renferme un éventail assez large de glucidases.

Les plus actives hydrolysent des substrats de faible poids moléculaire. Nous avons décelé : 1° une invertase extrêmement active, pH optimal 4,8

sur saccharose; 2° une tréhalase très active; 3° une α-galactosidase de forte activité, pH optimal 4,8 à 5,2 sur l'α-phénylgalactoside; 4° une α- et une β-glucosidase, une β-galactosidase, une α- et une β-mannosidase; ces enzymes d'activité modérée hydrolysent les hétérosides du phénol correspondant à leurs spécificités. Il est à noter que l'α-méthylglucoside n'a pas été hydrolysé à divers pH.

Parmi les enzymes agissant sur les polysaccharides figurent : 5° une amylase de pH optimal vers 5,2, inactive en dessous de pH 4,8; 6° des hémicellulases libérant du xylose, du glucose et du galactose, mais ne paraissant pas libérer de mannose ni d'acides glucuronique et méthyl O-4-glucuronique; 7° des pectinases libérant de l'acide galacturonique.

Bien que la cellulose soit un constituant abondant des bois de Conifères, nous n'avons pu déceler de cellulases actives à pH 4,2, 5,2 ou 6,9 sur aucun des trois substrats : cellulose du coton, cellophane et carboxyméthyl-cellulose. L'extrait d'Insectes libère le galactose des galactomannanes et demeure sans action sur la chitine.

Les enzymes identifiées attaquent les glucides endocellulaires du bois et de l'intérieur de la paroi cellulaire. Elles n'ont pas d'action ou attaquent partiellement les glucides des zones les plus externes (secondaire et tertiaire) de la paroi cellulaire.

Nous avons séparé les tubes digestifs d'Insectes récoltés en septembre et qui ne sont plus en période de nutrition. L'extrait aqueux hydrolyse beaucoup plus lentement le saccharose, le raffinose et l'α-phénylgalactoside que les extraits totaux d'un nombre égal d'Insectes mûrs récoltés en juin-juillet.

L'origine de ces enzymes variées n'a pas encore été précisée; *Ips typographus* L. ne paraît pas contenir de mycétome. Nous n'avons pas pu déceler de bactéries symbiotiques dans son tissu adipeux ou dans les cryptes de son intestin. Par contre, nous avons trouvé dans la cavité du tube digestif, au niveau de la poche gastrique et dans l'intestin moyen, quelques bactéries en forme de bâtonnets.

(*) Séance du 17 avril 1961.

(Laboratoires de Chimie biologique de la Faculté de Pharmacie de Paris et de Zoologie de l'Institut National Agronomique.)

BIOPHYSIQUE. — *Thermogenèse de croissance de quelques bactéries lactiques. Obtention des thermogrammes.* Note (*) de M. **Pierre Boivinet**, transmise par M. Jacques Tréfouël.

L'examen des thermogrammes d'un certain nombre de bactéries homolactiques montre la grande spécificité de ces enregistrements. L'étude quantitative, par comparaison avec des numérations microscopiques et surtout avec les courbes de croissance photométriques démontre que le thermogramme doit être considéré comme enregistrant directement la vitesse de croissance de la culture. Dans le cas des bactéries lactiques, aux conditions de croissance utilisées, il n'y a pas de thermogenèse d'entretien expérimentalement mesurable, la quantité d'énergie dissipée dans l'élaboration d'un élément microbien peut être approximativement calculée.

Le microcalorimètre différentiel de E. Calvet [1] a été utilisé pour la première fois en Microbiologie par E. Calvet, H. Prat et Fricker [2].

Cet appareil mesure directement en régime permanent, après correction en régime variable, le flux thermique produit dans l'élément microcalorimétrique : la courbe enregistrée, ou thermogramme, permet donc une analyse très fine et très fidèle de la cinétique du phénomène étudié.

La stabilité du microcalorimètre permet d'obtenir facilement les enregistrements de longue durée nécessaires pour les études bactériologiques.

Le grand intérêt théorique et pratique de la fermentation lactique nous a conduit à orienter d'abord vers elle l'étude de la thermogenèse bactérienne.

Du point de vue technique microcalorimétrique, la fermentation lactique présente deux avantages qui simplifient beaucoup les montages expérimentaux :

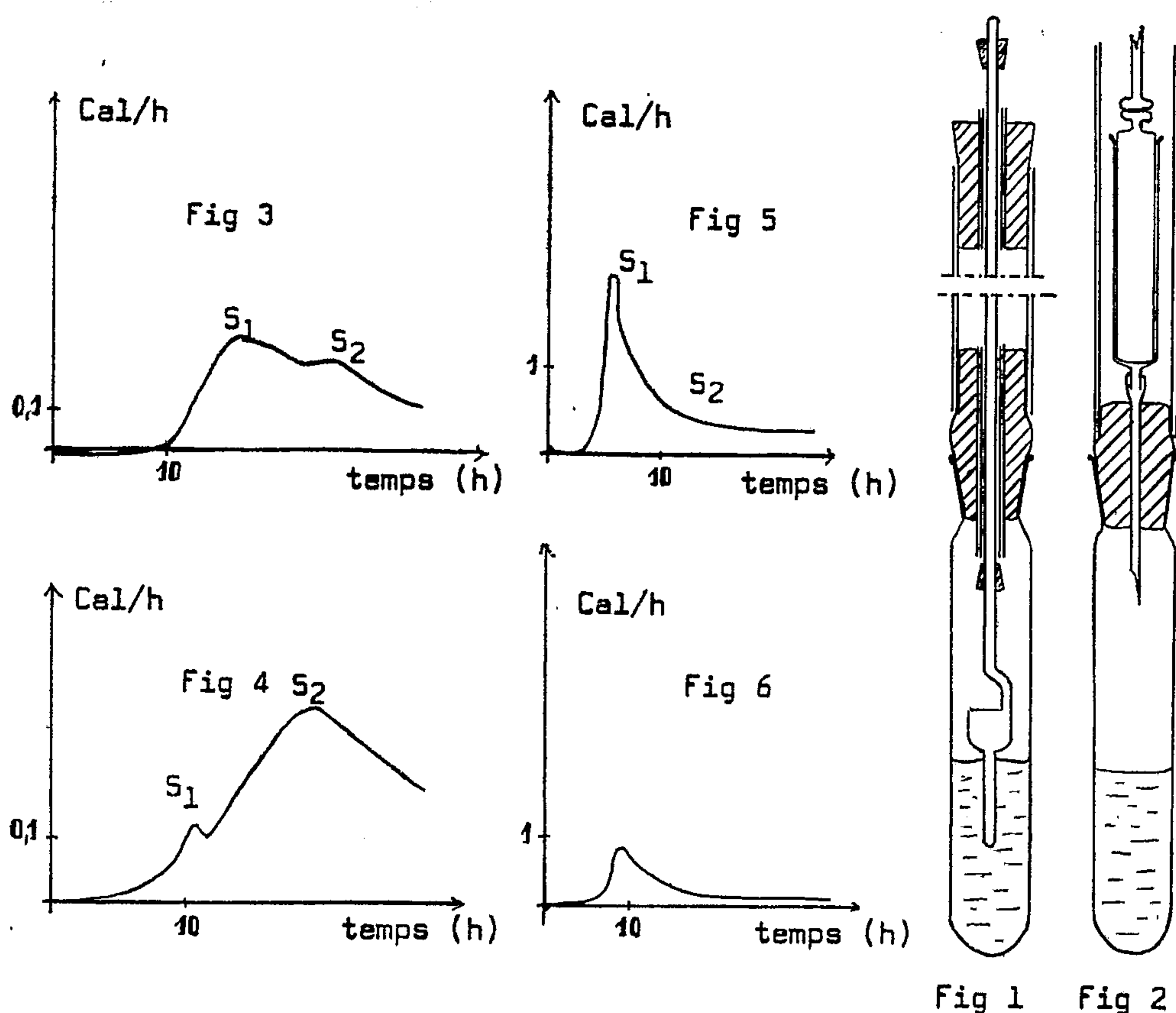
Elle n'entraîne pas de dégagement gazeux drainant hors de la cellule de mesure des quantités de chaleur difficiles à évaluer.

Les agents de la fermentation lactique, dépourvus de cytochromes, sont assez indifférents à l'absence ou à la présence d'air : il n'est pas nécessaire d'assurer le renouvellement de l'atmosphère de la cellule microcalorimétrique.

L'ensemble du dispositif expérimental devant être en équilibre thermique avec le microcalorimètre, un certain temps de stabilisation doit séparer l'instant de l'introduction de la cellule de celui du déclenchement de la croissance, donc de l'inoculation du milieu. Par préchauffage de la cellule puis compensation par effet Peltier, il est possible de réduire à 2 h le temps de stabilisation.

Les dispositifs expérimentaux utilisés [3] sont figurés ci-contre. Comme le premier montage (*fig.* 1) ne permettait pas de définir les conditions d'aération de la culture, nous travaillons actuellement exclusivement avec le second en anaérobiose stricte, sous atmosphère d'argon (*fig.* 2).

Les ferments lactiques sont très exigeants et ne poussent bien que sur des milieux complexes, riches en facteurs de croissance et acides aminés [4], ce qui permet d'ailleurs d'envisager l'utilisation du microcalorimètre pour le dosage de ces facteurs en utilisant le ferment lactique comme amplificateur biochimique. L'étude actuelle ne porte que sur des milieux naturels, lait entier, sérum de lait, lait traité à la papaïne. Ces deux derniers milieux permettant de suivre photométriquement la croissance sur ces milieux, la croissance était limitée par l'abaissement du pH.



Quatre souches ont été utilisées :

Lactobacillus bulgaricus (*fig.* 3), croissance sur lait;

Lactobacillus Casei ATCC 7469 (*fig.* 4), croissance sur lait traité à la papaïne;

Streptococcus thermophilus (*fig.* 5), croissance sur lait traité à la papaïne;

Streptococcus lactis (*fig.* 6), croissance sur sérum de lait.

Tous ces thermogrammes ont été obtenus avec 8 ou 10 ml de milieu inoculés avec 0,04 ml d'une culture de 24 h, soit environ 800 000 bactéries viables. Qualitativement le thermogramme est d'une grande spécificité : la position et l'ampleur relatives des deux maximums S_1, S_2 est caractéristique de la souche, pour un milieu déterminé.

Une prochaine publication donnera un essai d'interprétation quantitative des enregistrements.

(*) Séance du 10 avril 1961.

(1) E. CALVET et H. PRAT, *Récents progrès en Microcalorimétrie*, Dunod, Paris, 1958.

(2) *Comptes rendus*, 220, 1943, p. 797.

(3) P. BOIVINET, *Thèse 3e cycle*, 1958.

(4) E. C. BARTON-WRIGHT, *The Microbiological Assay of the Vitamine B-Complex and Amino-Acids*, Pitman, Londres, 1952.

(*Institut de Microcalorimétrie et de Thermogenèse, C. N. R. S., Marseille.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Nécessité de l'oligoélément zinc pour la synthèse des acides nucléiques chez l'*Aspergillus niger. Note de MM. **Didier Bertrand** et **André de Wolf**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Nous avons déjà eu l'occasion de montrer que le zinc indispensable dans la synthèse des protéines chez l'*Aspergillus niger*, intervient suivant deux modes différents : 1° dans la synthèse de certains aminoacides ([1]), ([2]), ([3]); 2° dans la synthèse globale ([4]). Actuellement on admet que la synthèse protéinique dépend des acides ribonucléiques (RNA), eux-mêmes dépendant des acides désoxyribonucléiques (DNA) porteurs de l'information génétique.

Comme le zinc intervient dans la chaîne métabolique des pentoses ([4]) seule voie actuellement connue de formation des oses des RNA et DNA, il est vraisemblable que la synthèse de ces derniers, ou au moins de celle des nucléotides, se trouve sous la dépendance du zinc, sans exclure toutefois le fait que cet oligoélément puisse aussi intervenir en d'autres points de la chaîne de synthèse des acides nucléiques.

Dans le but de vérifier expérimentalement et de façon directe, cette hypothèse, nous avons dosé comparativement les acides nucléiques de thalles d'*Aspergillus niger* poussant dans un milieu renfermant des quantités variables de zinc. La technique opératoire reste celle des publications antérieures : 34°, fioles de silice contenant 20 ml de milieu préalablement purifié, 250 μg de zinc par litre pour les témoins (concentration optimale pour le milieu employé). De nombreuses techniques étant actuellement proposées pour le dosage des acides nucléiques, nous avons effectué une étude comparative préliminaire, avec ou sans addition d'acides nucléiques aux broyats de thalles. Elle nous a prouvé qu'au moins dans notre cas, pour avoir une technique assez rapide et sûre, il fallait opérer comme suit : les thalles préalablement congelés à — 15°, sont ensuite traités suivants Roberts et coll. ([5]), pour extraire les protéines qui sont dosées par microkjeldahl après isolement. Le surnageant de cette dernière séparation renferme la totalité des acides nucléiques en solution trichloracétique et les oses liés qui y sont contenus n'y ont en principe comme seule origine que ces acides nucléiques. On y dose le ribose suivant Brown ([6]) et le désoxyribose suivant la technique de Dische et Schwarz ([7]) légèrement modifiée. Comme auparavant, pour éviter les erreurs individuelles, on opère statistiquement avec 64 cultures. Dans ces conditions, les résultats sont résumés dans le tableau ci-après, qui se rapporte à quelques-unes de nos expériences. L'âge d'ensemencement des spores étant variable pour chaque lot, l'âge vrai des thalles varie aussi pour un même temps de culture, si bien que les résultats exposés couvrent la croissance totale du thalle pour diverses concentrations en zinc.

Lot n°		Age de culture.	Poids sec total.	Protéines.	Ribose.	Désoxyribose.
			Milligrammes par culture (moyennes).			
1.	250 μg de Zn/l	2	99,6	16,7	1,4	1,6
		3	337,5	38,4	2,2	4,0
		4	410,4	41,5	3,3	5,6
	35 μg de Zn/l	2	27,5	4,25	0,16	0,57
		3	129,2	11,5	0,51	1,4
		4	167,6	13,3	1,9	1,85
2.	250 μg de Zn/l	2	15,0	2,47	0,21	0,21
		3	165	15,2	1,9	1,1
		4	272	20,9	2,4	1,9
	15 μg de Zn/l	2	6,3	1,19	0,12	0,12
		3	25,2	2,83	0,35	0,28
		4	21,7	1,92	0,29	0,25
	15 μg de Zn/l+450 μg de Cd/l.	2	7,5	1,16	0,14	0,14
		3	46,9	4,07	0,51	0,21
		4	51	8,8	0,97	0,59
3.	250 μg de Zn/l	2	103,7	16,9	1,3	0,56
		3	269	41	2,85	1,7
		4	398	48,5	4,15	2,4
	5 μg de Zn/l	2	6,0	0,70	0,026	0,028
		3	10	0,45	0,027	0,016
		4	13,3	1,1	0,091	0,063
4.	250 μg de Zn/l	2,5	280,0	40,4	1,36	0,45
		3,5	381	38,1	2,2	1,95
		4,5	365,4	24,2	3,55	3,45
	5 μg de Zn/l	2,5	16	0,34	0,017	0,015
		3,5	9,0	0,51	0,017	0,011
		4,5	5,5	0,38	0,056	0,028
	5 μg de Zn/l+450 μg de Cd/l.	2,5	40,0	1,0	0,047	0,051
		3,5	17,5	1,73	0,081	0,115
		4,5	28,7	2,82	0,39	0,135

On observe ainsi les faits suivants :

1° pour les thalles témoins, les quantités de DNA et RNA varient pratiquement linéairement en fonction du temps, avec une pente en général plus forte, mais une origine (extrapolée) plus tardive pour le DNA. D'autre part, la vitesse de synthèse protéinique est une fonction régulièrement décroissante;

2° avec 35 μg de zinc par litre de milieu de culture les courbes de teneur en protéines, en DNA et RNA en fonction du temps gardent le même aspect, mais avec des pentes moins fortes, prouvant l'influence incontestable du zinc;

3° pour confirmer cette observation nous avons fortement carencé le milieu en zinc : soit 5 μg/l. Les courbes de synthèse en fonction du temps changent d'aspect et la synthèse des acides nucléiques devient très faible. Comme le cadmium remplace partiellement le zinc ([8]) nous avons essayé de voir son influence en ajoutant 450 μg/l, concentration optimale ([9]). L'effet de ce métal est alors positif, mais très faible. Or nous avions montré que dans ces conditions (5 μg de zinc et 450 μg de cadmium) la phénylalanine n'était qu'insuffisamment synthétisée ([3]) et l'on peut très bien admettre qu'une enzyme renfermant cet aminoacide soit indispensable dans la chaîne de synthèse des acides nucléiques;

4° avec 15 μg de zinc et 450 μg de cadmium par litre, la synthèse des aminoacides aromatiques est normale ([3]), pourtant celle des acides nucléiques quoique plus forte qu'avec 15 μg de zinc seul, reste faible et très loin de la normale. De plus, les courbes traduisant les synthèses en fonction du temps n'ont pas la même forme que de celles des témoins.

En conclusion, le zinc est indispensable à la synthèse des acides nucléiques chez l'*Aspergillus niger* et pour certains chaînons seulement de cette synthèse, ce métal peut être remplacé par du cadmium.

(1) D. BERTRAND et A. DE WOLF, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2237.
(2) *Ibid.*, 250, 1960, p. 2951.
(3) *Ibid.*, 252, 1961, p. 799.
(4) D. BERTRAND et A. DE WOLF, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 41, 1959, p. 545.
(5) R. B. ROBERTS, D. H. ABELSON, R. B. COWIE, E. T. BOLTON et R. J. BRITTEN, *Studies of biosynthesis in* E. coli, Carnegie Inst. Washington, 1955, p. 607.
(6) A. H. BROWN, *Arch. Biochem.*, 11, 1946, p. 269.
(7) Z. DISCHE et K. SCHWARZ, *Microchim. Acta*, 2, 1957, p. 13.
(8) D. BERTRAND et A. DE WOLF, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1626.
(9) Le cadmium utilisé renferme moins de 1/100 000e de zinc.

(*Laboratoire de Chimie biologique, Institut Pasteur, Paris.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur l'action adrénergique de l'iproniazide, inhibiteur de la monoaminooxydase.* Note (*) de M. **François Meyer**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Mise en évidence, *in vitro*, sur des coupes d'animaux traités par l'iproniazide, d'une exaltation de l'effet d'adrénaline. Cette exaltation n'est pas due à l'inhibition de la désamination oxydative de l'adrénaline.

Certaines substances découvertes depuis peu ont un effet semblable à celui de l'adrénaline sur les réactions contrôlées par le système neurovégétatif; l'étude de leur mode d'action constitue un chapitre nouveau de la neurochimie.

Les substances en question sont des inhibiteurs de la monoaminooxydase et l'on pouvait penser qu'elles agissent en empêchant la désamination oxydative de l'adrénaline. Cependant il a été montré par Axelrod (1) que la plus grande partie de l'adrénaline est inactivée *in vivo* non par désamination oxydative, mais par transméthylation, due à la O-méthyltransférase. Il semble donc, et nous le confirmerons dans ce travail, que l'action adrénergique de ces substances relève d'un autre mécanisme, qui reste à élucider. La question se pose en particulier de savoir si l'action de ces inhibiteurs résulte en dernier ressort de l'adrénaline elle-même, ou s'il s'agit de l'effet d'autres amines dont la régulation dépendrait de la désamination oxydative.

Il s'agissait tout d'abord de disposer d'un système dont l'activité *in vitro* dépende quantitativement de la présence d'adrénaline. C'est pourquoi nous avons étudié la glycogénolyse sur des coupes de foie, dont Sutherland (2) a montré qu'elle est stimulée quantitativement par l'adrénaline. On peut ainsi déterminer l'activité de petites quantités de cette hormone. Ces activités ont été exprimées au cours de notre travail en pour-cent de la stimulation maximale obtenue par une forte dose (3 μg) d'adrénaline.

Nous avons utilisé l'iproniazide (1-isonicotinyl-2-isopropylhydrazide) comme inhibiteur de la monoaminooxydase.

Techniques. — Le prélèvement du foie provenant de cobayes mâles de 700 à 800 g a été effectué sous anesthésie profonde (10 mg d'amytal par kilogramme). Les coupes ont été préparées à partir d'une même région d'un même lobe de foie avec un « Stadie-Slicer ». Pour chaque détermination, trois coupes de 70 à 80 mg ont été incubées dans un tampon phosphate pH 7 ou pH 7,2, 0,02 M et contenant NaCl 9 ‰. L'agitation des coupes se fait dans un volume final de 2 ml dans des flacons de 10 ml à 37°.

Des prélèvements de 0,1 ml sont effectués à différents intervalles. Après précipitation des protéines, le glucose a été déterminé d'après Nelson (3). Nous avons vérifié par plusieurs expériences que la libération du glucose traduit la glycogénolyse, en effectuant des dosages parallèles de glucose et de glycogène. Les stimulations maximales obtenues sont de l'ordre de 4 à 6 mg de glucose libéré par gramme de coupe de foie.

Les solutions aqueuses d'iproniazide (Roche) et de la *l*(-)adrénaline —HCl (Clin-Byla) ont été préparées immédiatement avant l'expérience.

Résultats. — 1° Plusieurs amines, qu'elles soient ou non inhibitrices de l'aminooxydase, produisent une glycogénolyse; il en est également ainsi de l'iproniazide. Cependant il faut 100 à 350 fois plus d'iproniazide que d'adrénaline pour produire une stimulation équivalente de la glycogénolyse.

2° Pour savoir s'il y a un effet direct de l'iproniazide sur l'inactivation de l'adrénaline, nous avons mis en présence les deux substances, chacune à des concentrations susceptibles de produire une stimulation d'environ 30 % de la stimulation maximale. De cette façon, une augmentation de l'activité de l'adrénaline devrait se voir facilement. Or, la figure 1 montre qu'il n'en est rien. Il semble donc peu probable que l'iproniazide ait un effet direct sur l'adrénaline présente.

3° Des coupes d'animaux ayant reçu 20 mg par kilogramme d'iproniazide *per os*, 1 h avant l'expérience, sont plus sensibles à l'action de l'adrénaline. La stimulation par l'adrénaline sur des coupes d'animaux ainsi traités est deux fois plus grande que celle obtenue sur les animaux témoins (*fig.* 2).

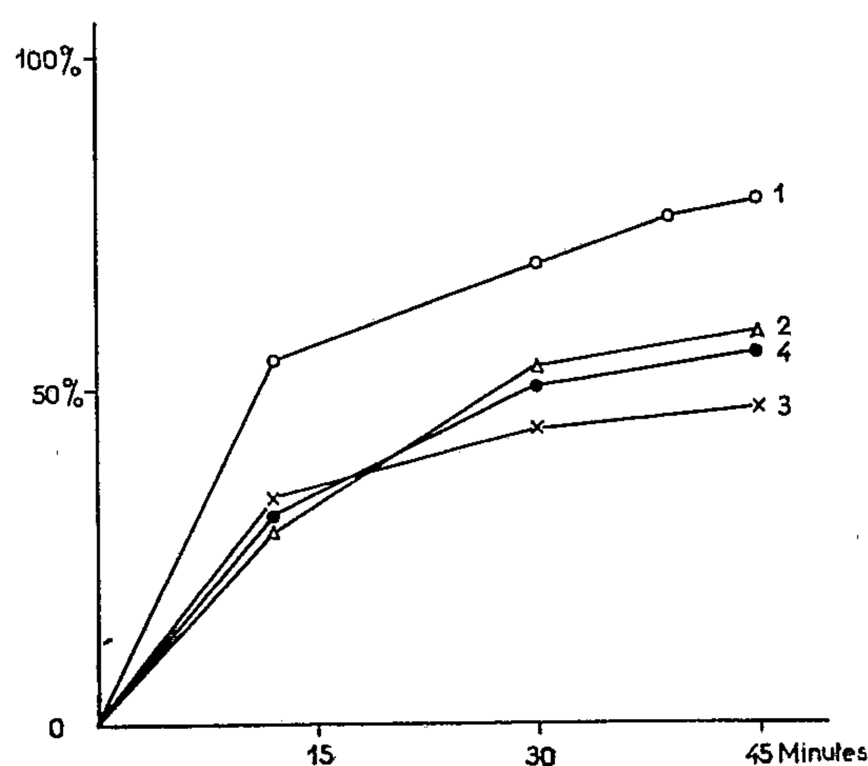


Fig. 1.

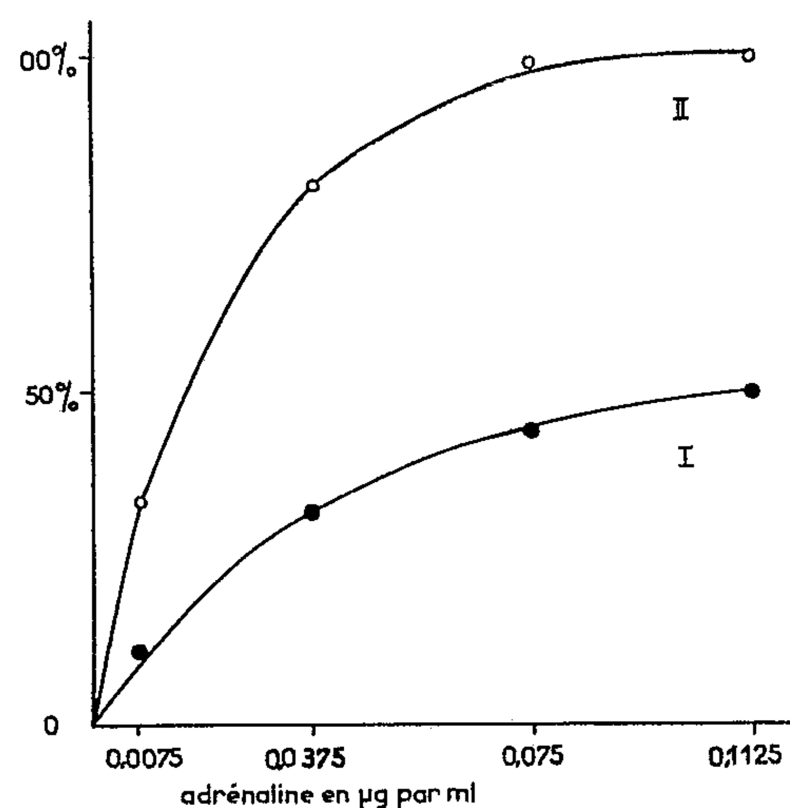


Fig. 2.

Fig. 1. — Stimulation de la glycogénolyse par des coupes mises en présence de : 1. 0,1 µg d'adrénaline; 2. 0,07 µg d'adrénaline; 3. 25 µg d'iproniazide; 4. 25 µg d'iproniazide + 0,07 µg d'adrénaline. Tampon phosphate pH 7,0, 0,02 M; incubation à 37°. En ordonnées : libération de glucose en pour-cent de celle obtenue par une stimulation maximale.

Fig. 2. — Stimulation de la glycogénolyse par différentes quantités d'adrénaline ajoutées (I) à des coupes provenant de foies d'animaux normaux et (II) d'animaux ayant reçu *per os* 20 mg par kilogramme d'iproniazide 1 h avant l'expérience. Tampon phosphate pH 7,3, 0,02 M. Agitation pendant 30 mn à 37°. La vitesse de glycogénolyse spontanée des coupes utilisées était, dans ces expériences, la même chez l'animal traité et chez le témoin.

Conclusions. — Nous avons mis en évidence, *in vitro*, une augmentation de la sensibilité à l'adrénaline de coupes provenant d'animaux traités à l'iproniazide. Ceci permet d'établir un rapport entre l'iproniazide et

l'effet adrénergique. Dans cet effet, c'est bien l'adrénaline qui intervient. L'action de l'iproniazide n'étant pas due à une inhibition de la désamination oxydative de l'adrénaline, est donc indirecte.

L'augmentation d'acide lactique et d'acide pyruvique dans le sang, observée par Gey et Pletscher (4), chez des animaux traités à l'iproniazide, pourrait être la conséquence de l'action adrénergique de l'iproniazide sur la glycogénolyse.

(*) Séance du 17 avril 1961.

(1) J. Axelrod et M. J. Laroche, *Science*, 130, 1959, p. 800.
(2) E. W. Sutherland, *Ann. New York Acad. Sc.*, 54, 1952, p. 693.
(3) N. Nelson, *J. B. C.*, 153, 1944, p. 375.
(4) K. F. Gey et A. Pletscher, *Experientia*, 17, 1961, p. 25.

(*Institut de Biologie physicochimique, Service de Biochimie* B, 13, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Synthèse* in vitro *de β-galactosidase induite dans une structure subcellulaire d'*Escherichia coli. Note de MM. **Bention Nisman**, **Alain Kayser** [1], Mlles **Josette Demailly** et **Colette Genin**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'isopropylthiogalactoside (IPTG), inducteur de la β-galactosidase permet la synthèse *in vitro* de cette enzyme dans la structure subcellulaire (P_1) isolée à partir des bactéries d'*Escherichia coli* K 12, inductibles mais non induites. L'incorporation d'acides aminés radioactifs, stimulée par la présence d'inducteur, a été étudiée au cours de la synthèse de l'enzyme. Le saccharose supprime l'induction de la β-galactosidase. La présence du répresseur spécifique dans la structure étudiée est considérée.

Nous avons décrit une méthode permettant de fractionner très délicatement les différents constituants structuraux d'*Escherichia coli* (K 12, 3300) [2] bactéries constitutives pour la β-galactosidase. Ces constituants ont été récemment analysés en gradient de densité de CsCl [3]. La fraction P_1 présente une structure particulaire où sont associés l'acide désoxyribonucléique (ADN), l'acide ribonucléique (ARN) et les protéines : le traitement par la DNase fait apparaître deux bandes α et β caractéristiques des ribosomes [3].

Parallèlement [4], [5], nous avons étudié par trois méthodes complémentaires la capacité de ces fractions à synthétiser des protéines :

a. incorporation d'acides aminés;

b. accroissement différentiel de l'activité enzymatique en fonction du temps;

c. isolement de la β-galactosidase par chromatographie sur cellulose DEAE et précipitation par les anticorps spécifiques.

Les résultats que nous exposons dans la présente Note ont été obtenus à l'aide de la fraction P_1 isolée à partir de bactéries inductibles d'*E. coli* K12 $i^+ y^+ z^+$: W 1485, C 4, 4000. La fraction P_1 a été préparée en tenant compte des légères modifications que nous avons indiquées dans la Note précédente [3] : les bactéries, cultivées en absence d'inducteur, sont transformées, toujours en absence d'inducteur, en protoplastes par la méthode de Lederberg suivant notre procédé déjà décrit [4]; les protoplastes sont lysés par la digitonine en milieu saccharose 0,5 M [2]. Lorsque les minimums d'absorbtion à 600 mμ est atteint, le lysat est centrifugé 30 mn à 30 000 g et le culot P_1 est lavé une ou deux fois dans du milieu I (saccharose, 0,5 M; $MgSO_4$, 0,015 M; Tris-pH 7,3, 0,02 M; pénicilline, 2 000 unités Oxford/ml). La fraction P_1 est alors suspendue soit dans du milieu IV (KCl, 2 M; $MgSO_4$, 0,015 M; Tris-pH 7,3, 0,02 M; pénicilline, 5 000 unités/ml) soit dans un milieu ou le KCl est remplacé par du saccharose M (milieu V) ou 1,5 M (milieu VI). La suspension est alors centrifugée 30 mn à 8 000 × g. La partie non sédimentable est utilisée pour l'induction de la β-galactosidase. Elle contient par millilitre moins de 5.10^4 bactéries ou protoplastes

réversibles. Soulignons qu'une culture d'*E. coli* 4000 contenant 5.10^4 bactéries/ml ne présente pas d'activité de la β-galactosidase détectable dans nos conditions expérimentales.

Expériences réalisées avec P_1 *suspendu en milieu* IV (KCl). — Uniquement en présence d'inducteur (IPTG) la fraction P_1 synthétise des quantités non négligeables de β-galactosidase (*voir* tableau, lignes 1 et 2. La quantité d'enzyme formée est proportionnelle à la masse de P_1 utilisée. La synthèse s'accroît linéairement pendant les 90 premières minutes d'incubation à 30°. La synthèse induite nécessite les mêmes constituants que la synthèse constitutive : KCl, $MgSO_4$, $MnSO_4$, les ribonucléosides- et désoxyribonucléosides-triphosphate, l'ADN de la souche constitutive et un mélange d'acides aminés dont la composition correspond à la β-galactosidase ([7]). Nous avons constaté que l'incorporation des acides aminés radioactifs, suivie au cours de la synthèse de la β-galactosidase, est fortement stimulée par la présence de l'inducteur. On peut supposer que la présence du mélange particulier d'acides aminés et de l'inducteur, dictent au système synthétisant les protéines des conditions de synthèse préférentielle (*voir* tableau, lignes 1 et 3).

Expériences réalisées avec P_1 *suspendu en milieu* V *ou* VI (*saccharose*). — L'induction de la β-galactosidase est beaucoup plus faible que celle obtenue avec P_1 suspendu en milieu IV (KCl). Cependant le taux d'incorporation des acides aminés radioactifs est voisin de celui observé en milieu IV (*voir* tableau, lignes 1 et 7). Il semble que l'inhibition par le saccharose se situe au niveau de l'induction.

Actions des inhibiteurs. — Le chloramphénicol, la RNase (30 μg/ml), la DNase (15 μg/ml) inhibent fortement la synthèse induite de l'enzyme ainsi que l'incorporation des acides aminés (*voir* tableau, lignes 1, 4, 5 et 6).

Discussion. — L'induction de la β-galactosidase dans la fraction P_1 n'ayant lieu qu'en présence d'un mélange particulier d'acides aminés et de ribonucléoside- et désoxyribonucléoside-triphosphates, conditions permettant de compenser dans une large mesure l'abolition de l'organisation cellulaire montre qu'il s'agit bien de la synthèse *in vitro* de cette enzyme. L'action inhibitrice de la DNase et de la RNase à des concentrations inefficaces sur des cellules intactes ou sur des protoplastes étaye cette interprétation. La linéarité de la réaction en fonction du temps donne toute sa valeur aux faits observés. Le saccharose, molécule inactive dans la synthèse constitutive de l'enzyme est capable d'inhiber l'action de l'inducteur. Il y aurait donc compétition entre l'IPTG et le saccharose.

La fraction P_1 semble donc contenir non seulement un système de transfert d'information capable d'effectuer la synthèse de la β-galactosidase mais encore le système d'induction (présent dans les bactéries de type sauvage) qui comporte si l'on accepte les conclusions de Pardee, Jacob et Monod ([8]), un répresseur spécifique à l'égard duquel l'IPTG joue un rôle antagoniste.

Synthèse induite de la β-galactosidase. — Milieu d'incubation : mélange particulier d'acides aminés ([7]) ; concentration finale : 18,1 μM. 500 μM de KCl ; 10 μM de $MgSO_4$; 3 μM de $MnSO_4$; 0,16 μM d'IPTG ; 33 μM de Tris-pH 7,3 ; 33 μg du ADN isolé à partir de la souche constitutive ; 0,6 μM de chacun des quatre ribonucléoside-triphosphate et 0,26 μM de désoxyribonucléoside-triphosphates. D-L-méthionine ^{35}S : 130 mμ M et 0,6 μC.

La β-galactosidase a été dosée par la méthode colorimétrique de Monod : l'activité enzymatique a été mesurée en présence d'ONPG à 28°. Incorporation de méthionine sous forme non extratible soit par l'hydroxylamine, soit par l'acide trichloracétique chaud.

	Synthèse d'enzyme en 30 mn (unités-minutes/mg protéine).	Millimicromoles de méthionine incorporée en 30 mn/mg protéine.
Expérience I.		
1. P_1 en milieu IV, système complet.....	90	10,7
2. » sans désoxyribose-triphosphate.....	30	8,1
3. » sans IPTG.....................	≦ 0,5	5,4
4. » + 60 μg chloramphénicol/ml.....	≦ 0,5	2,7
5. » + 30 μg RNase/ml............	4	4,0
6. » + 15 μg DNase/ml............	5,5	4,2
7. P_1 en milieu V, système complet......	≦ 0,5	6,4
Expérience II.		
8. P_1 en milieu IV, système complet.....	138	–
9. » sans ADN......................	99	–
10. » » ADN et désoxytriphosphates...	36	–
11. » » ADN et ribose et désoxyribose-triphosphate.....................	16	–

([1]) Détaché temporairement du département de Biologie, C. E. N. Saclay au Laboratoire d'Enzymologie microbienne, C. N. R. S., Gif-sur-Yvette (Seine-et-Oise).

([2]) B. Nisman et H. Fukuhara, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1725.
([3]) R. Cohen et B. Nisman, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1063.
([4]) B. Nisman et H. Fukuhara, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2240.
([5]) B. Nisman et H. Fukuhara, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 410 et 251, 1960, p. 602 et 908.
([6]) B. Nisman et M. L. Hirsch, *Ann. Inst. Pasteur*, 95, 1958, p. 615.
([7]) Wallenfels et Arens, *Biochem. Z.*, 247, 1960, p. 332.
([8]) A. Pardee, F. Jacob et J. Monod, *Mol. Biol.*, 1, 1959.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Influence des pH alcalins sur le spectre ultraviolet d'un acide ribonucléique « soluble »*. Note de MM. **Roger Monier** et **Francis Reynier**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Les variations de l'ε_P 260 d'un acide ribonucléique « soluble » en fonction du pH ont été étudiées entre pH 7 et 14. Les résultats sont en accord avec l'hypothèse d'une structure secondaire en double hélice intramoléculaire imparfaite, proposée par d'autres auteurs.

Les polynucléotides en solution aqueuse présentent un phénomène d'hypochromie qui est lié à leur structure secondaire [1] et qui est donc affecté plus ou moins profondément par les conditions de milieu qui modifient cette structure. Ainsi une élévation de la température ou du pH des solutions d'acide ribonucléique (ARN) [2] ou d'acide désoxyribonucléique (ADN) provoque une augmentation de leur densité optique à 260 mµ [3], [4]. Dans la présente Note, sont décrites les variations en fonction du pH de l'ε_P 260 d'un ARN « soluble » de levure de boulangerie, préparé selon une modification de la technique de Monier et coll. [5].

Les échantillons d'ARN étaient dilués à la température du laboratoire dans des solutions de borate de sodium 0,1 M ajustées aux pH désirés, déterminés à l'électrode de verre et corrigés pour l'influence des ions Na^+. Entre pH 7,7 et 12,2, la densité optique atteint, après 15 mn, une valeur qui reste constante pendant au moins 1 h. Si la dilution est effectuée dans la soude 0,1 ou 1 N, la densité optique mesurée après 15 mn est à peu près égale à la densité optique mesurée à pH 12,2, mais sa valeur continue d'augmenter en fonction du temps en raison de l'hydrolyse subie par l'ARN.

La valeur de l'ε_P 260, qui augmente de 47 % après hydrolyse totale, augmente de 19 % après dilution à pH 12,2 (tableau I). Le pH correspondant à 50 % de la variation totale de l'ε_P 260 (pH-50 %) est égal à 10,60 et la courbe reliant le pH et la variation de l'ε_P 260 n'est pas modifiée lorsque l'ARN a été préalablement incubé à pH 12,2 (*fig.* 1).

TABLEAU I.

Variations de l'ε_P 260 d'un ARN « soluble » de levure de boulangerie en fonction du milieu.

Milieu de dilution.	ε_P 260.
NaCl 0,1 M	6 790
NaCl 0,0005 M	7 950
Borate de sodium, 0,1 M, pH 12,2	8 080
NaOH 1 N (*)	8 070
NaOH 1 N, après hydrolyse totale (**)	9 950

(*) Mesure effectuée 15 mn après dilution.
(**) Hydrolyse totale dans NaOH 0,3 N à 37° pendant 18 h.

A titre de comparaison, les courbes de la figure 2, qui sont comparables à celles que Shack et Thompsett ont obtenues avec d'autres ADNs ([1]), représentent les résultats obtenus avec une solution d'ADN de foie de rat préparé selon Kirby ([7]).

Entre pH 7 et 14, les groupements titrables d'un ARN sont :

1° les groupes —NH—CO— des résidus uridylique et guanylique, dont les pK' sont respectivement de 9,4 et de 9,3 ([8]);

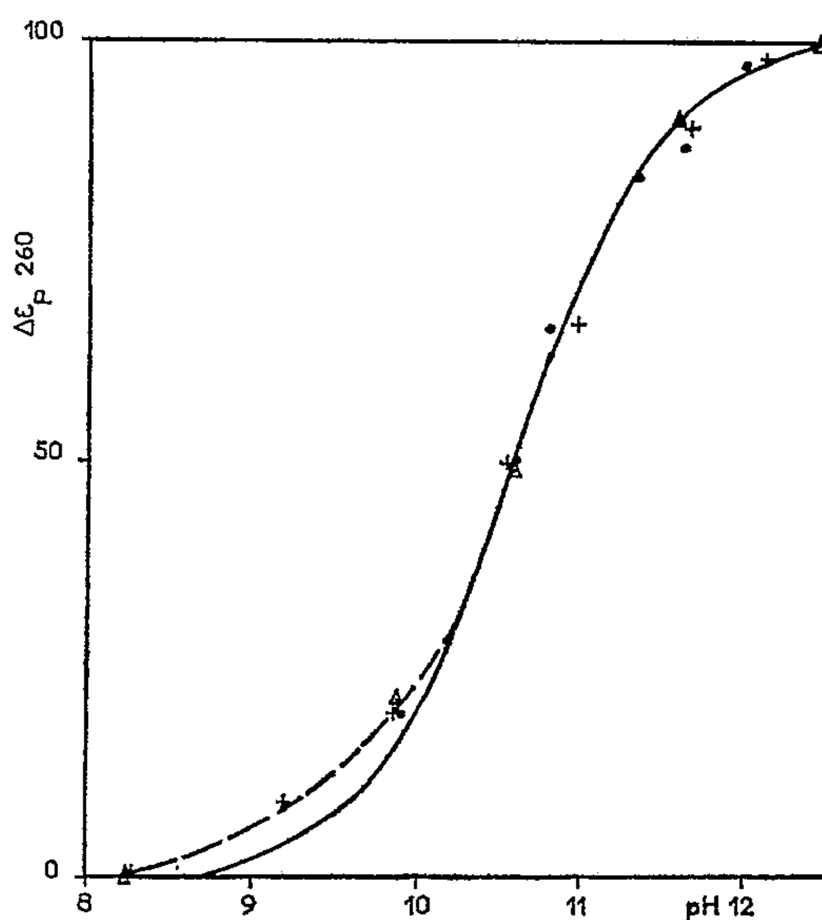


Fig. 1.

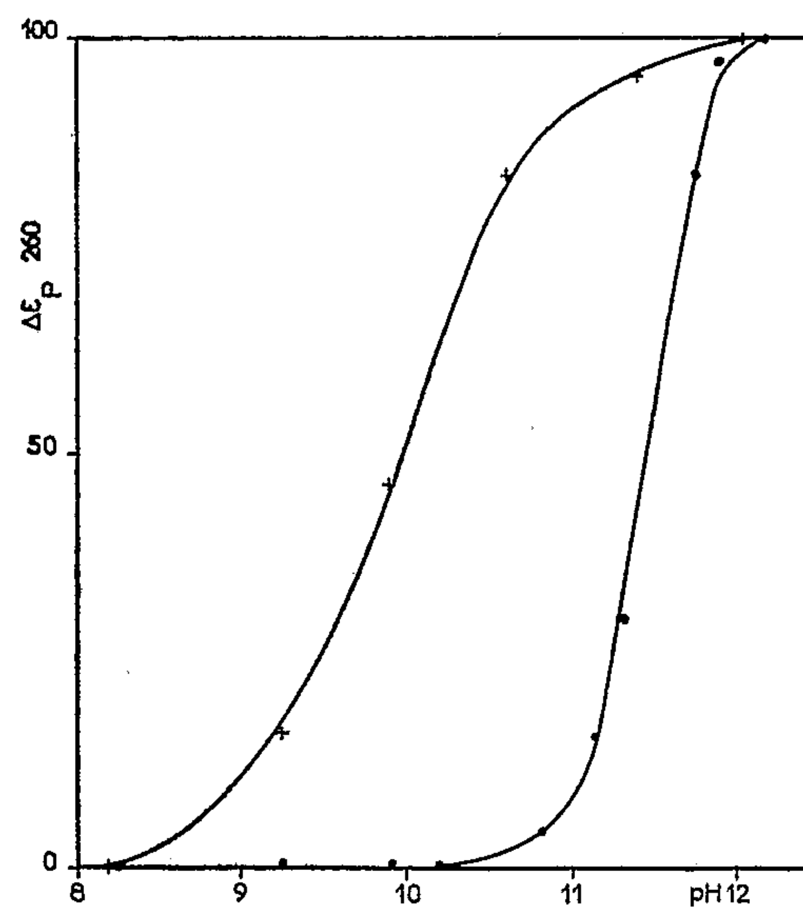


Fig. 2.

Fig. 1. — Variation de l'ε_p 260 de l'ARN « soluble » de levure de boulangerie en fonction du pH.

La courbe en trait plein correspond à la courbe de titrage théorique d'un groupe de pK' = 10,6.

. et +, ARN « soluble » de levure de boulangerie; △, ARN « soluble » de levure de boulangerie incubé à pH 12,2 pendant 15 mn à la température du laboratoire dans un milieu de force ionique environ 0,01, puis neutralisé par addition de HCl dilué.

Fig. 2. — Variation de l'ε_p 260 de l'ADN de foie de rat en fonction du pH.

., ADN natif; +, ADN incubé à pH 12,2 pendant 15 mn à la température du laboratoire dans un milieu de force ionique environ 0,01, puis neutralisé par addition de HCl dilué.

2° les groupes —OH en 2' des résidus ribose, dont le pK' est de l'ordre de 13 ([8]). Dans le cas des mononucléotides, la dissociation des groupes —NH—CO— provoque une diminution du coefficient d'extinction moléculaire à 260 mμ de l'acide uridylique et modifie peu celui de l'acide guanylique ([1]). Dans le cas de l'ARN « soluble », on observe entre pH 8 et 12 une augmentation de l'ε_p 260, parce que l'effet que pourrait avoir le pH sur l'absorption due aux résidus uridyliques est plus que compensé par les conséquences de la modification de structure secondaire qui accompagne la dissociation des groupes —NH—CO—. L'allure des courbes obtenues et

la valeur du pH-50 % semblent en accord avec l'hypothèse selon laquelle les ARNs en solution adopteraient, au moins dans certaines régions de leur molécule, une structure secondaire en double hélice intramoléculaire imparfaite, stabilisée par des liaisons hydrogène entre certaines des bases puriques et pyrimidiques qui les constituent (9). Cette hypothèse est également compatible avec le fait que la variation de l'ε_P 260 est la même avant et après incubation en milieu alcalin.

(1) G. H. BEAVEN, E. R. HOLIDAY et E. A. JOHNSON, *The Nucleic Acids*, 1, E. Chargaff et J. N. Davidson, Academic Press, New-York, 1955, p. 493; I. TINOCO, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 4785.

(2) Liste des abréviations : ARN, acide ribonucléique; ADN, acide désoxyribonucléique; ε_P 260, coefficient d'extinction à 260 mμ par atome de phosphore; pH-50 %, pH correspondant à 50 % de la variation totale de l'ε_P 260 entre pH 7 et 12,2.

(3) P. DOTY, H. BOEDTKER, J. R. FRESCO, R. HASELKORN et M. LITT, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S.*, 45, 1959, p. 313; J. MARMUR et P. DOTY, *Nature*, 183, 1959, p. 1427.

(4) J. SHACK et J. M. THOMPSETT, *J. Biol. Chem.*, 197, 1952, p. 17.

(5) R. MONIER, M. L. STEPHENSON et P. C. ZAMENICK, *Biochim. Biophys. Acta*, 43, 1960, p. 1.

(6) K. S. KIRBY, *Biochem. J.*, 64, 1956, p. 405.

(7) K. S. KIRBY, *Biochem. J.*, 66, 1957, p. 495.

(8) D. O. JORDAN, *The Nucleic Acids*, 1, E. Chargaff et J. N. Davidson, Academic Press, New-York, 1955, p. 459.

(9) J. R. FRESCO, B. M. ALBERTS et P. DOTY, *Nature*, 188, 1960, p. 98.

(10) J. D. WATSON et F. H. C. CRICK, *Nature*, 171, 1953, p. 737.

(*Laboratoire de Chimie biologique, Faculté des Sciences, Marseille.*)

VIROLOGIE. — *Quelques remarques sur la structure de l'acide ribonucléique infectieux extrait du virus de la mosaïque du Tabac.* Note (*) de MM. **Paul Horn**, **Léon Hirth** et **Gaston Scheibling**, présentée par M. Roger Gautheret.

L'application d'une nouvelle technique viscosimétrique a permis de déterminer la forme et les dimensions des particules d'acide ribonucléique extrait du Virus de la Mosaïque du Tabac (V. M. T.).

La structure de l'acide ribonucléique infectieux extrait du V. M. T. donne lieu à de nombreuses discussions : en particulier la forme et les dimensions de la particule sont loin d'être parfaitement déterminées et semblent entre autre dépendre de la force ionique de la solution. Il nous a paru intéressant, dans ces conditions, d'aborder cette question en utilisant, indépendamment des techniques de sédimentation et de diffusion de la lumière, un nouveau dispositif de viscosimétrie. Nous avons opéré dans des solutions de forces ioniques faibles : solutions généralement employées pour l'obtention d'ARN infectieux.

Matériel et méthode. — *a. Préparation du virus.* — Du virus de la mosaïque du Tabac (souche G) est inoculé à des tabacs (*N. tabacum* variété P_{19} de Bergerac) âgés d'environ 2 mois. Cinq à six semaines après l'inoculation les plantes sont broyées et, du jus ainsi obtenu, le virus est extrait par une méthode qui comporte une précipitation au sulfate d'ammonium et des centrifugations alternées à haute et basse vitesse. Après la dernière ultra-centrifugation le virus est remis en suspension, soit dans du tampon phosphate 0,01 M, soit dans du versène 0,01 M.

b. Obtention de l'ARN. — L'ARN du virus a été extrait par la méthode au phénol. La concentration des solutions d'ARN a été évaluée spectrophotométriquement. Les contrôles spectrophotométriques et sérologiques effectués sur l'ARN ont montré qu'il était pratiquement dépourvu de protéines. Ses propriétés infectieuses ont été contrôlées par la technique des lésions locales obtenues sur *N. glutinosa.* Toutes les préparations utilisées étaient infectieuses et ont donné de 20 à 30 lésions par feuille; ces préparations incubées 10 mn à 4° avec de la ribonucléase à 2 μg/ml ne donnaient plus de lésions locales.

Les mesures de sédimentation ont été faites à l'ultracentrifugeuse (Spinco modèle E) par mesure d'absorption en ultraviolet.

Les mesures de diffusion de la lumière nous ont permis de déterminer la masse moléculaire et le rayon de giration de la particule étudiée. La viscosité de la solution a été évaluée avec un viscosimètre d'un type nouveau dû à l'un de nous ([1]). Cet appareil permet d'opérer à des concentrations et à des gradients très faibles inaccessibles aux autres viscosi-

mètres. Ce viscosimètre est constitué de deux cylindres coaxiaux, le cylindre intérieur étant fixe et le cylindre extérieur mobile. On applique au cylindre extérieur un couple constant et l'on mesure le ralentissement dû à la présence de la solution dans l'entrefer des deux cylindres.

RÉSULTATS. — Bien que l'ARN ait été préparé toujours dans les mêmes conditions, les valeurs de la constante de sédimentation (s_{20}) et le nombre des lésions locales obtenues variaient sensiblement d'une préparation à l'autre. Cependant les valeurs trouvées concordent avec celles généralement admises (par exemple une préparation nous a donné trois pics

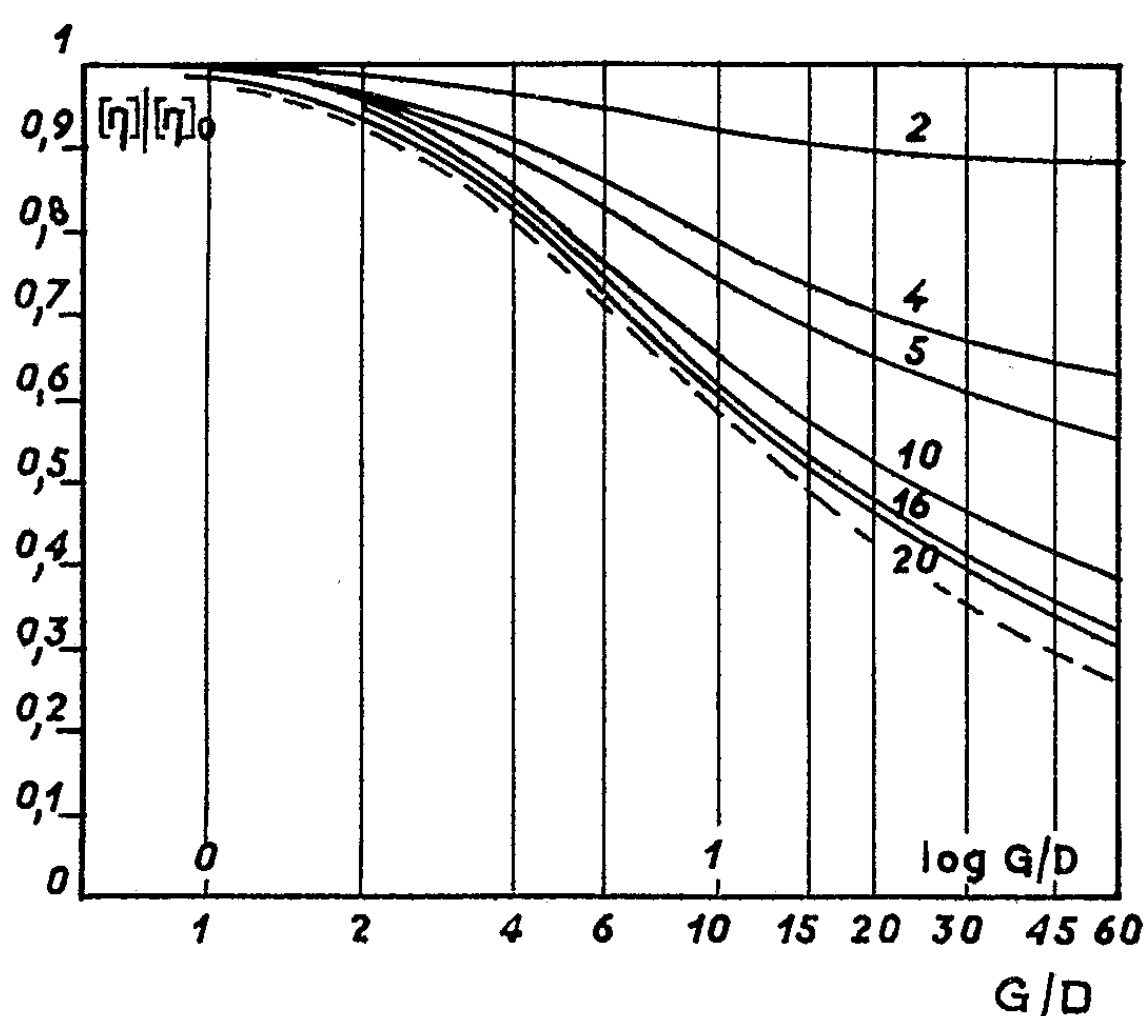


Fig. 1. — Rapport de la viscosité intrinsèque de la solution à la viscosité à gradient nul en fonction du logarithme de G/D.

dont les valeurs de s_{20} étaient : 17,7, 24,1 et 31,6). De même les valeurs de la masse moléculaire obtenues par diffusion de la lumière variaient entre 1,4 et $1,7.10^6$ et les rayons de giration de 490 à 565 Å, ce qui est en accord avec les valeurs généralement admises. La technique de diffusion de la lumière étant insuffisante pour préciser la forme de la molécule nous avons eu recours à la viscosimétrie.

On sait (2) que, lorsqu'une particule rigide possède une anisodiamétrie, la viscosité varie en fonction du gradient de vitesse. Cerf (3) a utilisé les résultats théoriques établis par divers auteurs pour tracer les courbes donnant le rapport de la viscosité intrinsèque $[\eta]$ pour un gradient G à la viscosité à gradient nul $[\eta]_0$ en fonction du logarithme du rapport G/D (D étant la constante de diffusion de rotation de la particule).

Les résultats expérimentaux sont donnés sur la courbe en pointillé de la figure 1 où sont portées également les courbes théoriques relatives à

différents allongements. On constate que la courbe obtenue se place légèrement en dessous de la courbe relative à un allongement de 20 et qu'elle correspond donc à une courbe théorique relative à un allongement plus considérable. Par suite on peut dire que la particule étudiée se comporte comme un bâtonnet rigide. En adoptant ce modèle et en utilisant, outre celles de la viscosimétrie, les données de diffusion de la lumière, on peut attribuer une longueur moyenne de 1 500 Å à la particule d'ARN.

En conclusion, la technique de viscosimétrie utilisée a permis de montrer :

1° qu'à force ionique faible la particule infectieuse d'ARN de V. M. T. se comporte comme un bâtonnet;

2° que, compte tenu des données de la diffusion de la lumière, ce bâtonnet aurait une longueur de 1 500 Å (ce qui représente approximativement la moitié de la longueur de la particule du virus complet).

(*) Séance du 5 avril 1961.

(1) L'appareil utilisé fera l'objet d'une publication ultérieure.

(2) A. PETERLIN, *Z. Physiol.*, 3, 1938, p. 232.

(3) R. CERF, *J. Chim. Phys.*, 55, 1958, p. 470.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules* et *Institut de Botanique de Strasbourg.*)

IMMUNOCHIMIE. — *Relations immunologiques des lipoprotéines sériques de quelques Mammifères.* Note (*) de MM. **Raymond Havez**, **Gérard Biserte**, **Guy Fontaine** et **Pierre Muller**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

L'analyse immunologique des lipoprotéines sériques est réalisée en milieu gélifié par des méthodes de double diffusion et d'immuno-électrophorèse. Le Bœuf, le Porc et le Mouton possèdent des lipoprotéines de haute densité ayant un ou plusieurs déterminants antigéniques communs avec les α-lipoprotéines humaines. Leurs lipoprotéines de faible densité, ainsi que celles du Lapin, sont antigéniquement apparentées aux β-lipoprotéines de l'Homme. Aucune des lipoprotéines des Mammifères étudiés ne possède toutefois la totalité des déterminants antigéniques caractéristiques de celles de l'espèce humaine.

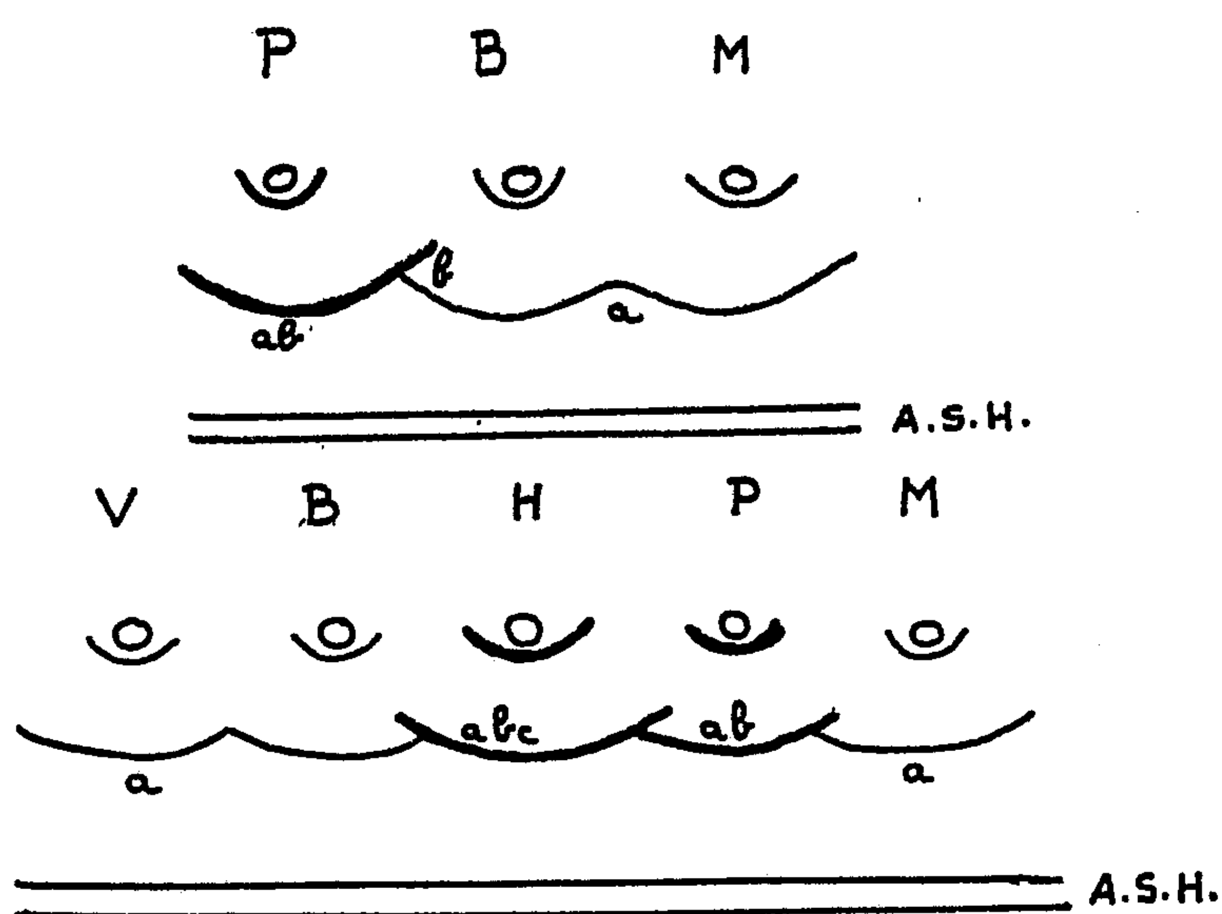
Toutes les méthodes de fractionnement utilisées pour l'étude des globulines sériques permettent de distinguer dans les sérums de Mammifères deux groupes majeurs de lipoprotéines. Leur grande hétérogénéité physico-chimique ne se traduit que difficilement sur le plan immunologique (Scanu, Lewis et Page) (1). L'étude comparative des lipoprotéines sériques humaines et animales démontre l'existence sur ces molécules de plusieurs motifs antigéniques.

A. *Caractérisation immuno-électrophorétique des lipoprotéines sériques.* — Les échantillons de sérum sanguin des animaux étudiés sont examinés comparativement à un sérum humain normal. Les diagrammes révélés par un sérum équin antiprotéines sériques humaines sont colorés par le noir Soudan (Uriel et Grabar) (2). On caractérise par cette méthode le précipité anticorps-lipoprotéines d'une manière spécifique.

Trois types de diagrammes sont obtenus. Chez le Bœuf et le Porc, les deux groupes de lipoprotéines sériques sont révélés par l'antisérum humain. L'importance de l'arc de précipitation donné par les lipoprotéines rapides est assez caractéristique. Un diagramme analogue est obtenu à partir du sérum de Veau. Le Mouton et le Lapin se distinguent du groupe précédent par la faible intensité (ou l'absence) de l'arc de précipitation des lipoprotéines rapides. Les lipoprotéines de faible mobilité électrophorétique donnent par contre un arc de précipitation bien visible qui occupe en gélose une position d'α_2-globuline. Le dernier type, représenté par le Chien et le Rat, ne montre dans les diagrammes obtenus aucun arc de précipitation de nature lipoprotéique. Le diagramme du sérum de Chien révélé par l'immunsérum antiprotéines sériques humaines ne possède qu'un seul arc de précipitation soudanophile qui correspond à la lipalbumine.

Toutes ces lipoprotéines représentent donc, avec la sérumalbumine, les constituants majeurs responsables des réactions croisées décrites antérieurement par Fine (3), Kaminski (4), Depieds et al. (5) et Neuzil et Masseyeff (6).

B. *Rapports antigéniques des lipoprotéines de Mammifères avec les lipoprotéines humaines.* — Les sérums étudiés sont déposés dans une série de godets identiques disposés sur une droite parallèle à la gouttière commune de sérum équin antiprotéines sériques humaines. La diffusion au sein de la gélose sépare nettement les deux groupes de lipoprotéines. Les arcs de précipitation obtenus sont colorés par le noir Soudan et permettent d'établir les rapports antigéniques existant entre les lipoprotéines humaines et animales. Les résultats obtenus sont fonction de l'immunsérum utilisé,



chaque immunsérum ne pouvant révéler qu'un nombre minimal de motifs antigéniques (trois immunsérums différents sont utilisés).

Aucune des lipoprotéines animales étudiées ne possède la totalité des déterminants antigéniques caractérisés par nos immunsérums dans les lipoprotéines humaines de haute densité. Le motif antigénique (*a*) révélé dans les α-lipoprotéines du Mouton est identique à celui des α-lipoprotéines du Bœuf et du Veau (*fig.* 1). Il appartient également aux lipoprotéines de haute densité du Porc, qui possèdent en outre un autre déterminant particulier (*b*).

Ces résultats traduisent l'existence au sein des α-lipoprotéines humaines d'au moins trois déterminants antigéniques différents (*a*, *b* et *c*) décelés par les immunsérums utilisés. Ils soulignent également la parenté immunochimique des lipoprotéines de Mammifères, qui est assez particulière à ces constituants parmi les globulines sériques.

(*) Séance du 17 avril 1961.

(1) A. SCANU, L. A. LEWIS et I. H. PAGE, *J. Exp. Med.*, 108, 1958, p. 185.

(2) J. URIEL et P. GRABAR, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 38, 1956, p. 1253.

([3]) J. M. Fine, *Ann. Inst. Pasteur*, 93, 1957, p. 592.
([4]) M. Kaminski, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, Suppl. nº 1, 39, 1957, p. 85.
([5]) R. Depieds, J. Ranque et A. Faure, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 189.
([6]) E. Neuzil et R. Masseyeff, *C. R. Soc. Biol.*, 152, 1958, p. 599.

(*Laboratoire de Biochimie pathologique
de la Faculté de Médecine et de Pharmacie*
et *Institut de Médecine légale et de Médecine sociale, Lille.*)

CANCÉROLOGIE. — *Epidermisation conjonctivale précancereuse des Bovidés et virus filtrant.* Note de M. **Charles Lombard**, présentée par M. Clément Bressou.

Par filtrat acellulaire d'épithélioma pavimenteux mixte vraisemblablement d'origine palpébrale, l'auteur réussit, pour la première fois, la reproduction, dans les 50 jours qui suivent l'instillation oculaire, des lésions précancéreuses d'épidermisation conjonctivale chez les Bovidés.

Aussi imprécise que soit l'appellation : cancer de l'œil, elle est passée dans le langage courant pour désigner l'épithélioma pavimenteux qui se développe essentiellement à partir de la conjonctive et de la cornée transparente des Bovidés.

Cette cancérisation est précédée par des lésions d'épidermisation ou de papillomatose, la durée totale de l'évolution atteignant plusieurs années.

Dans certaines races de Bovidés — en France, dans la race normande — la fréquence des épithéliomas conjonctivaux et cornéens est telle qu'elle constitue un des traits de la cancérologie des Bovidés.

En Normandie, la proportion des vaches affectées, maximale dans la Manche avec un taux de 10 à 50 ‰, très élevée encore dans le Calvados où elle oscille entre 1 et 10 ‰, décroît dans les autres départements.

De multiples hypothèses ont été formulées pour expliquer la genèse et la fréquence de ce cancer. Cependant nul jusqu'à présent n'en a tenté la reproduction expérimentale.

C'est ce que nous nous sommes efforcé de réaliser, avec la collaboration matérielle de M. le Docteur Perrier, de Carentan, sur quatre Bovidés de race normande, en bonne santé et indemnes de tuberculose : deux génisses âgées respectivement de 16 mois (n° 4) et 2 ans (n° 3), deux vaches, l'une de 4 ans (n° 2), l'autre de 4 ans et demi (n° 1), en utilisant le filtrat acellulaire d'un épithélioma pavimenteux mixte d'origine vraisemblablement palpébrale provenant d'une vache normande de 7 à 8 ans.

Cet épithélioma, confié à M. le Docteur Pitre, Directeur du Laboratoire départemental et régional de Biologie et d'Hygiène de Caen, fut après dilacération avec les ciseaux, broyé au broyeur Turrax à 24 000 t/m. Puis le broyat, dilué d'abord par moitié avec du liquide de Ringer et ensuite au 1/10, ayant été centrifugé à 5 400 t/m, le surnageant fut filtré sous vide sur filtre Seitz « sérum ».

C'est ce filtrant qui fut instillé à la dose de 2 ml répétée 2 jours de suite, les 9 et 10 juin 1960, à la surface de la conjonctive bulbaire de l'œil droit, près du limbe scléro-cornéen, les paupières étant maintenues un instant closes pour assurer le lavage du globe oculaire par le filtrat. L'expérience prouve, en effet, que le limbe représente une région éminement cancéro-sensible.

Les animaux vécurent dans les conditions normales du bétail normand à Sainteny (Manche), lieu de notre intervention. Celle-ci n'entraîna aucune réaction immédiate : ni conjonctivite, ni larmoiement.

Ce n'est qu'une cinquantaine de jours, au moins, après — de la fin juillet à la fin d'août — que se produisit sur la vache n° 2, dans la région temporale du limbe scléro-cornéen, une tache rougeâtre arrondie, à peine saillante, de quelques millimètres de diamètre en même temps qu'une hypertrophie légère du corps clignotant tandis que chez la génisse n° 4 le corps clignotant présentait, dans sa partie profonde, une légère hypertrophie nodulaire.

Ces caractères jusqu'à présent ne se sont pas modifiés.

Le 7 décembre 1960, des prélèvement ont été effectués en vue de l'examen histologique au niveau de la partie hypertrophiée des corps clignotants. Ils révèlent un épithélium conjonctival de type épidermique avec ses couches superficielles nettement kératinisées et son chorion de type papillaire.

Ainsi deux animaux sur quatre montrent des lésions histologiquement confirmées d'épidermisation de la conjonctive.

Il semble logique de conclure à une relation de cause à effet entre l'instillation du filtrat acellulaire à la surface de la conjonctive bulbaire et le développement des lésions conjonctivales précancéreuses d'épidermisation, donc d'incriminer un virus filtrant.

Sans doute l'imbrication d'autres facteurs explique-t-elle l'impossibilité d'un succès à 100 %.

(*École Nationale Vétérinaire de Toulouse, Laboratoire d'Anatomie pathologique.*)

A 15 h 50 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 h 5 m.

R. C.

ERRATUM.

(*Comptes rendus* du 30 janvier 1961.)

Note présentée le 16 janvier 1961, de M. *Marcel Delépine* et Mme *Marcelle Harispe*, Préparation des acides trans norpiniques actifs :

Page 637, 16e ligne, *au lieu de* dicarboxy-2.4 butanes, *lire* dicarboxy-2.4 cyclobutanes.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE MARS 1961.

(*Suite et fin.*)

Premier ministre. Délégation générale à la Recherche scientifique et technique. *Le progrès scientifique. Notes de lecture.* Paris, 1961; 1 fasc. 27 cm (multicopié).

Extraits du *Bulletin astronomique*, Tome XIII, Fasc. 2, 1947 : *Sur la figure des planètes*, par CHARLES CAILLIATTE; Tome XX, Fasc. IV, 1956 et Tome XXIII, fasc. III, 1960 : *Contribution à l'étude des astéroïdes variables*, par CHARLES CAILLIATTE; 3 fasc. 24 cm.

Académie des sciences de l'U. R. S. S. Université d'état Lomonosoff de Moscou. *Nomenklatoura organitcheskikh soedinenii* (Nomenclature des composés organiques), par A. P. TERENT'EV, A. KOST, A. M. TSOUKERMAN, V. M. POTAPOV. Moscou, 1955; 1 vol. 26,5 cm (en langue russe).

Université d'état Lomonosov de Moscou. Faculté de géographie et Musée de géographie générale. *Période glaciaire dans la section européenne de l'U. R. S. S. et la Sibérie*, par K. K. MARKOV et A. J. POPOV. Moscou, 1959; 1 vol. 26 cm (en langue russe).

Id. *Geomorfologija evropeiskoi tchasti S. S. S. R.* (Géomorphologie de la partie européenne de l'U. R. S. S.), par M. V. KARANDEWA. Moscou, 1957; 1 vol. 26 cm (en langue russe).

Geomorfologija morskikh beregov i dua (Géomorphologie des rives et du fond de la mer), par O. K. LEONT'EV. Moscou, 1955; 1 vol. 26,5 cm (en langue russe).

Prirodnaja sreda i geografija sel'skogo khozjaistva sovetskogo zakarpat'ja (Milieu naturel et géographique de l'agriculture dans les Karpathes soviétiques), par V. A. ANOUTCHINA, P. I. BOUGAENKO. Moscou, 1959; 1 vol. 22 cm (en langue russe).

Voprosy fizitcheskoï geografii S. S. S. R. (Questions de géographie physique de l'U. R. S. S.), par N. A. GVOZDECKG, M. A. GLAZOVSKY. Moscou, 1959; 1 fasc. 26 cm (en langue russe).

Printsipy regional' noi otsenki estestvennykh resourcs ov podzemnykh vod (Principes de l'évaluation régionale des ressources naturelles en eaux souterraines), par B. I. KOUDELIN. Moscou, 1960; 1 vol. 22,5 cm (en langue russe).

Podzemnye vody S. S. S. R. I. Podzemnye vody evropeiskoitchsti S. S. S. R. (Eaux souterraines en U. R. S. S.), par O. K. LANGE. Moscou, 1959; 1 vol. 26,5 cm (en langue russe).

Materialy Konferentsii po morfologii tcheloveka (Matériaux de la Conférence sur la morphologie de l'Homme). Moscou, 1956; 1 vol. 26 cm (en langue russe).

Morfogenija vyschikh rastenii (Morphologie des végétaux supérieurs), par K. I. MEÏER. Moscou, 1958; 1 vol. 22,5 cm (en langue russe).

Vydelenie mikrobov-antagonistov i biologitcheskiemetody outcheta ikh antibiotitcheskoi aktevnosti (Sécrétion des éléments bactériolitiques et méthode biologique de calcul de leur activité antibiotique), par I. S. Egorov. Moscou, 1957; 1 fasc. 22 cm (en langue russe).

Metod metchenykh atomov v biologii (Méthode des atomes marqués en Biologie), par I. H. Verkhovskaia, I. A. Gabelova, E. G. Zinoveva, V. M. Kletchkovskii, A. M. Kouzin, Ia. V. Mamoul', E. G. Plychevskaia, G. M. Frank, Ia. L. Chekhtman. Moscou, 1955; 1 vol. 26 cm (en langue russe).

Teoretitcheskie problemy organitcheskoi khimii (Problèmes théoriques de chimie organique), par O. A. Reutov. Moscou, 1956; 1 vol. 26,5 cm (en langue russe).

Kristallokhimija (Cristallochimie), par G. B. Bokii. Moscou, 1960; 1 vol. 27 cm (en langue russe).

Radiokhimija. Sbornik rabot. (Radiochimie. Recueil de travaux). Moscou, 1952; 1 vol. 26,5 cm (en langue russe).

Le pélerinage aux sources de la Seine chez les Gaulois, les ex-voto médicaux du musée de Dijon, par Pierre Vassal. Paris, Société d'ethnographie de Paris, s. d.; 1 fasc. 28 cm.

Glaciers, by Robert P. Sharp. Condon lectures, Oregon state system of Higher education. Eugene, Oregon, 1960; 1 vol. 25,5 cm.

Minkowskische Summen und Integrale superadditive mengenfunktionale. Isoperimetrische ungliechungen, von Alexander Dinghas, in *Mémorial des Sciences mathématiques*, fasc. CXLIX. Paris, Gauthier-Villars, 1961; 1 fasc. 24 cm.

Ministère de l'Éducation nationale. Direction des bibliothèques de France. Comité des travaux historiques et scientifiques. 86e *congrès national des Sociétés savantes.* Montpellier, 24-28 mars 1961. Ordre du jour des séances; 1 fasc. 23,5 cm.

Analyse bactériologique des liquides et sérosités pathologiques, par André Fabre, in Collection « *Technique de base* ». Paris, Éditions de la Tourelle, 1961; 1 fasc. 15,5 cm.

Sur une loi de seconde approximation régissant la déformation d'un sol horizontal sous l'action d'une charge répartie sur un segment de droite, par Henry Favre. Paris, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 1960; 1 extrait 27 cm.

Évolution des sciences. *La poussière cosmique. Les milieux interplanétaire, interstellaire et intergalactique*, par Alexandre Dauvillier. Paris, Masson, 1961; 1 vol. 22,5 cm.

Physique atomique et connaissance humaine, par Niels Bohr, traduit par Edmond Bauer et Roland Omnes. Paris, Gauthier-Villars, 1961; 1 fasc. 24 cm.

Extraits de *Schweizerische Bauzeitung*, Heft 36, Bd 8, 1960 : *Ein photoelektrisch-interferometrisches Verfahren zur vollständigen Bestimmung von ebenen Spannungszuständen*, von Henry Favre, Walter Schumann, Edgar Stromer; Heft 47, Bd 24, 1960 : *Die grundlagen der dreidimensionalen Photoelastizität*, von Walter Schumann. Zurich, 2 extraits 29,5 cm.

The scandinavian Journal of clinical and laboratory investigation, Vol. 12, suppl. 54 : *The elimination of uric acid in man. Studied by means of C_{14}-labeled urie acid uricolysis*, by Leif Boge Sorensen. Thèse. Oslo, 1960; 1 vol. 23,5 cm.

Extraits de *Acta radiologica*, suppl. 202 : *Velopharyngeal function in connected speech. Studies using tomography and cineradiography synchronized with speech spectro-*

graphy, by LARS BJORK. Thèse. Suppl. 203 : *Cleft palate and speech. A surgical study including observations on velopharyngeal closure during connected speech, using synchronized cineradiography and sound spectrography*, by BENGT O. NYLÉN. Thèse. Stockholm, 1961 ; 2 fasc. 24,5 cm.

Reports of the Swedish deep-sea expedition. Vol. III. Sediment cores from the Mediterranean sea and the Red sea, fasc. IV, n° 6 : *Studies of deep-sea Cores*, by ERIC OLAUSSON. Thèse, Göteborg, Elanders Boktryckeri Aktiebolag, 1961 ; 1 fasc. 30 cm.

